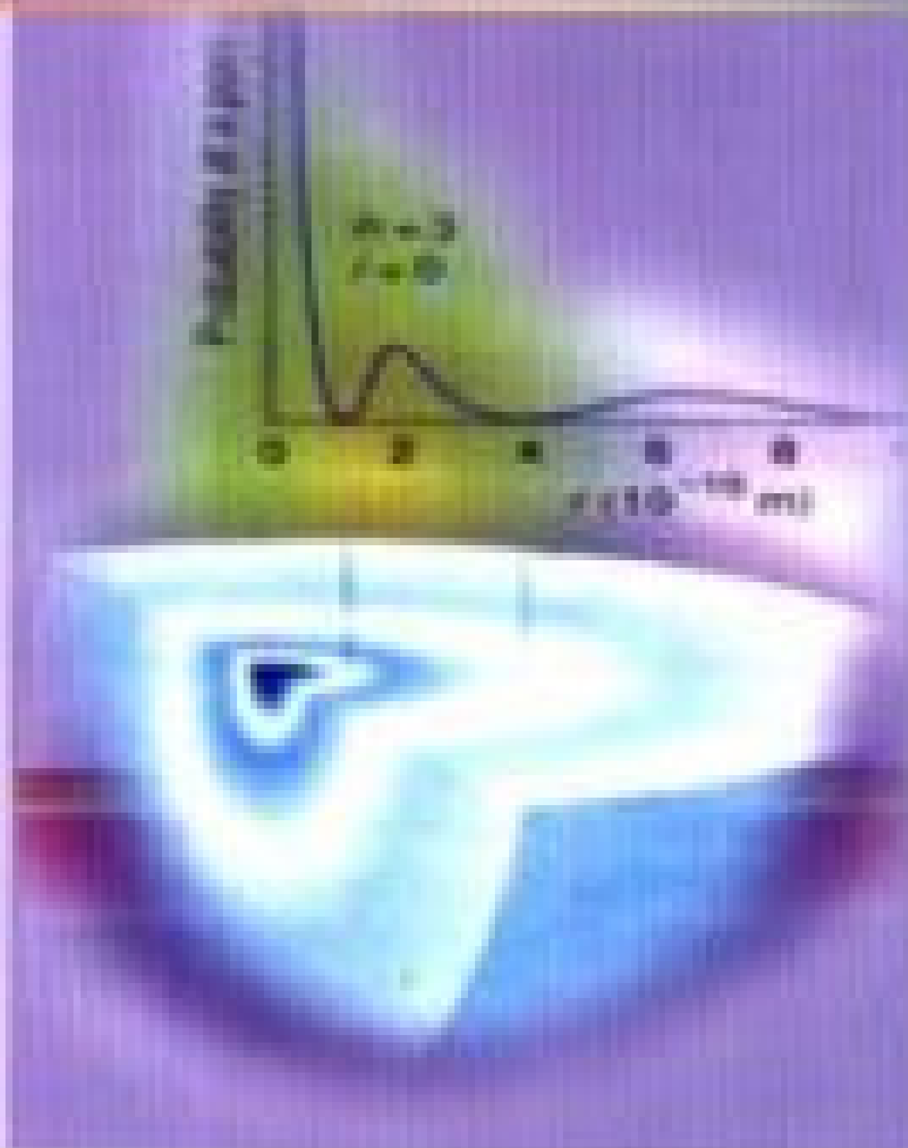
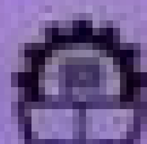
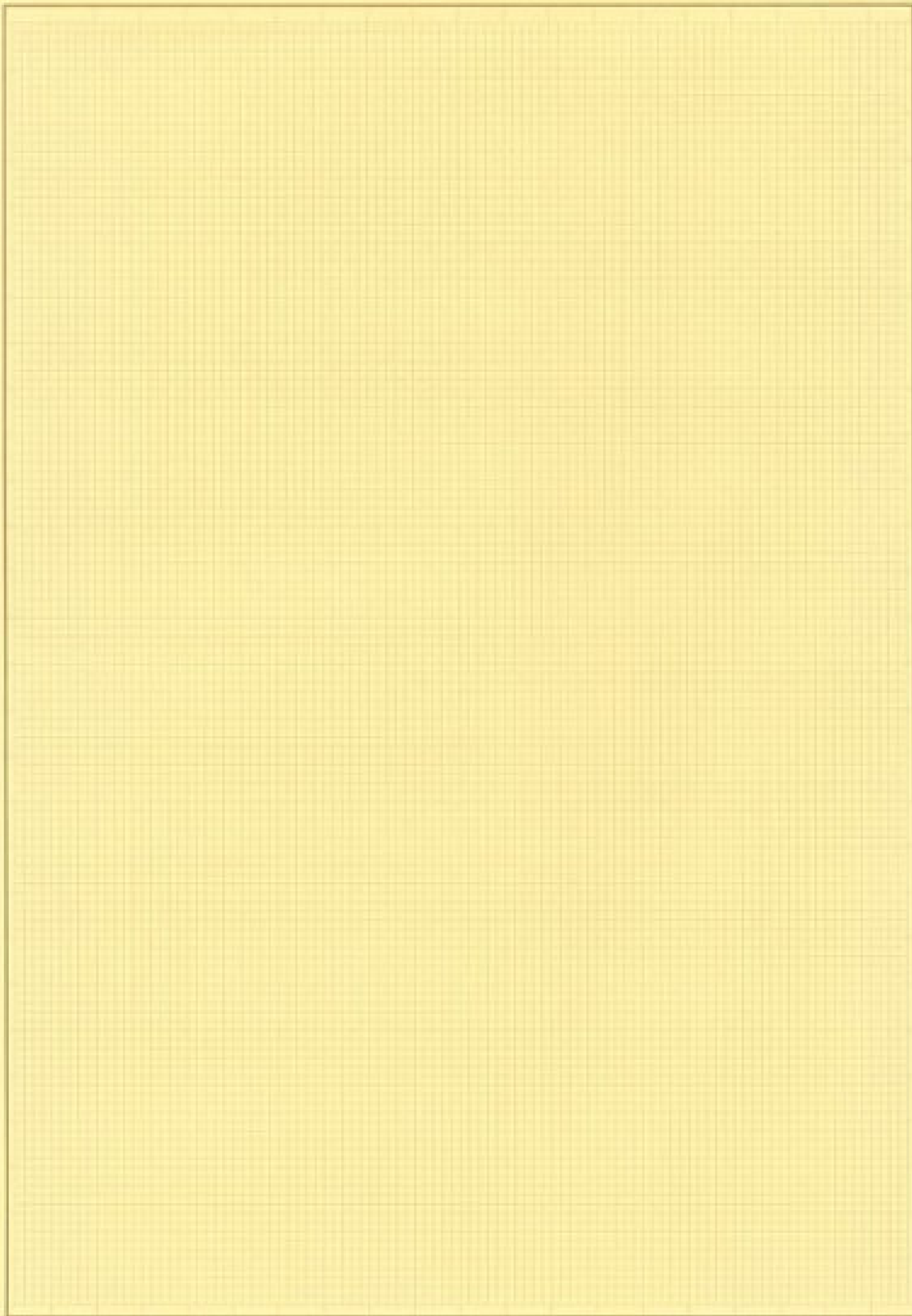
LÂM NGỌC THIỀM



BÀI TẬP HÓA LƯỢNG TỬ CƠ SỞ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



LÂM NGỌC THIỀM

BÀI TẬP HOÁ LƯỢNG TỬ CƠ SỞ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá học lượng tử là sự áp dụng cơ học lượng tử vào hoá học nhằm đi sâu vào bản chất nội tại của các quá trình hoá học một cách định lượng.

Ngày nay, hoá học lượng tử đã trở thành môn học bắt buộc cho sinh viên năm thứ 3, ngành Hoá của các trường đại học Tổng hợp trên thế giới.

Do tính trừu tượng và phức tạp của môn học nên việc giảng dạy lí thuyết phải gắn liền với việc giải các bài tập. Nói cách khác muốn nắm được cơ sở của hoá học lượng tử thì không thể không tinh thông cách giải các bài tập liên quan. Để giảm bớt phần nào khó khăn trong quá trình tiếp thu nội dung môn học chúng tôi tiến hành sưu tập, chọn lọc và phân loại thành cuốn Bài tập ***Hoá lượng tử cơ sở.***

Các dạng bài tập trong các chương của cuốn sách là nội dung giảng dạy mà tác giả đã sử dụng nhiều năm cho sinh viên năm thứ 3 và cao học tại khoa Hoá Trường Đại học KHTN - Đại học Quốc gia Hà Nội.

Đến nay sách bài tập về hoá học lượng tử bằng tiếng Việt hầu như chưa xuất hiện vì vậy cuốn sách của chúng tôi biên soạn lần đầu chắc chắn còn nhiều thiếu sót, rất mong các độc giả góp ý xây dựng để cuốn sách ngày càng tốt hơn.

Hà Nội, ngày 20 tháng 11 năm 2003

Tác giả

MỤC LỤC

Chương 1

MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ SỞ CỦA CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

A. TÓM TẮT LÍ THUYẾT

Sự ra đời của cơ học lượng tử (CHLT) vào nửa đầu của thế kỉ 20 đã làm thay đổi cơ bản quan niệm về thế giới vi mô và có tác động rất lớn đến nhiều ngành khoa học kĩ thuật hiện đại, trong đó có hoá học.

Để xét các tiên đề của CHLT, trước tiên ta đề cập đến một số khái niệm về toán tử - công cụ quan trọng của cơ học lượng tử.

1. Toán tử

Toán tử là một phép tính nào đó cần thực hiện lên một hàm để cho một hàm khác.

$$\hat{A}f(x) = g(x)$$

- Trong số các thuộc tính của toán tử thì tích của hai toán tử là quan trọng nhất.

$[\hat{A},\hat{B}] = 0$, tức là $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$; $\hat{A}$ và $\hat{B}$ giao hoán với nhau.

$[\hat{A},\hat{B}] \neq 0$, tức là $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$; $\hat{A}$ và $\hat{B}$ không giao hoán với nhau.

2. Toán tử tuyến tính

Toán tử $\hat{A}$ là tuyến tính nếu chúng thoả mãn các điều kiện:

$$\hat{A}(cf) = c\hat{A}f$$

$$\hat{A}(f_1 + f_2) = \hat{A}f_1 + \hat{A}f_2$$

Hoặc $$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1\hat{A}f_1 + c_2\hat{A}f_2$$

3. Phương trình trị riêng và hàm riêng

Phương trình: $\hat{A}\, f = a\, f$

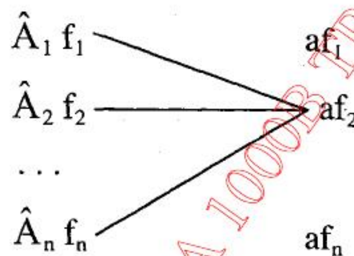
f được gọi là hàm riêng của toán tử $\hat{A}$.

a là một số được gọi là trị riêng.

- Nếu ứng với mỗi trị riêng ta có một hàm riêng xác định thì phổ trị riêng không bị suy biến.

$$\hat{A}_1 f_1 = a_1 f_1$$
$$\hat{A}_2 f_2 = a_2 f_2$$
$$\ldots\ldots$$
$$\hat{A}_n f_n = a_n f_n$$

- Nếu ứng với những hàm riêng khác nhau cùng cho một trị riêng a thì ta nói phổ trị riêng thu được bị suy biến.



4. Hệ hàm trực chuẩn

Hệ hàm trục giao và chuẩn hoá kết hợp với nhau và được biểu diễn dưới dạng hệ hàm trực chuẩn:

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* f_i \, d\tau = \delta_{ij} \qquad \text{(đenta Kronecker)}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 \text{ khi } i \neq j & \text{hệ trực giao} \\ 1 \text{ khi } i = j & \text{hệ chuẩn hoá} \end{cases}$$

5. Hệ hàm đầy đủ

Hệ hàm $f_1(x)$, $f_2(x)$ . . . $f_n(n)$ được gọi là hệ hàm đầy đủ nếu một hàm bất kì $\psi(x)$ có thể khai triển thành chuỗi tuyến tính của các hàm trên, nghĩa là:

$$\psi(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x) \ldots c_n f_n(n) = \sum_{i=1}^{n} c_i f_i(x)$$

c_i - hệ số khai triển.

f_i - hệ hàm cơ sở.

6. Toán tử Hermite

Toán tử $\hat{A}$ được gọi là toán tử Hermite hay toán tử liên hợp nếu chúng thoả mãn điều kiện:

$$\langle g | \hat{A} f \rangle = \langle \hat{A} g | f \rangle \quad \text{hay}$$

$$\int g^* \hat{A} f \, d\tau = \int f \hat{A}^* g^* \, d\tau$$

Các thuộc tính quan trọng loại hai toán tử này là:

- Tất cả các trị riêng của toán tử Hermite đều là những số thực.
- Những hàm riêng của toán tử Hermite tương ứng với những trị riêng khác nhau lập thành một hệ hàm trực giao

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* f_i \, d\tau = 0$$

7. Hệ tiên đề

- ***Tiên đề 1***. Tiên đề về hàm sóng.

Từng trạng thái của một hệ lượng tử đều được đặc trưng đầy đủ bằng một hàm xác định $\psi(q,t)$, nói chung là hàm phức. Hàm $\psi(q,t)$ gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái của hệ.

Từ hàm $\psi(q,t)$ ta nhận thấy:

- Hàm sóng nói chung là hàm phức, đơn trị, hữu hạn, liên tục, khả vi
- Mọi thông tin cần thiết về hệ đều suy ra từ hàm này.
- $|\Psi(q,t)|^2 = |\Psi \Psi^*|$ chỉ mật độ xác suất của vi hạt tại toạ độ q và thời điểm t. Như vậy xác suất tìm thấy hạt là:

$$d\omega = |\psi(q,t)|^2 d\tau \, ;$$
$$d\tau = dv = dx\,dy\,dz$$

- Điều kiện chuẩn hoá của hàm $\psi(q,t)$:

$$\int_{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$$

• Hàm sóng ψ(q,t) thoả mãn nguyên lí chồng chất trạng thái, hay hàm này lập thành một tổ hợp tuyến tính:

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 \ldots c_n f_n = \sum_{i=1}^{n} c_i f_i$$

- ***Tiên đề 2***. Tiên đề về toán tử.

Ứng với mỗi đại lượng vật lí trong cơ học lượng tử là một toán tử tuyến tính Hermite.

Một số toán tử quan trọng hay gặp

Đại lượng	Toán tử tương ứng
Toạ độ x, y, z	$\hat{x} = x;\ \hat{y} = y;\ \hat{z} = z$
Động lượng thành phần p_x, p_y, p_z Động lượng $p = p_x + p_y + p_z$	$\hat{p}_x = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial x};\ \hat{p}_y = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial y};\ \hat{p}_z = -i\hbar \dfrac{\partial}{\partial z}$ $\hat{p} = -i\hbar\left(\dfrac{\partial}{\partial x} + \dfrac{\partial}{\partial y} + \dfrac{\partial}{\partial z}\right) = -i\hbar\nabla$ $\hat{p}^2 = -\hbar^2\nabla^2$ $\nabla^2 = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ Toán tử Laplace
Momen động lượng thành phần M_x, M_y, M_z	$\hat{M}_x = -i\hbar(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)$ $\hat{M}_y = -i\hbar(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)$ $\hat{M}_z = -i\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_z)$ $\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$
Thế năng U(x, y, z)	$\hat{U} = U$
Động năng $T = \dfrac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
Năng lượng E = T+ U	$\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U$

Toán tử spin thành phần và spin bình phương:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix};\ \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix};\quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_Z^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

- ***Tiên đề 3***. Tiên đề về phương trình Schrödinger

Trong cơ học lượng tử, sự biến đổi trạng thái của hệ vi mô theo toạ độ được xác định bởi phương trình:

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q)$$

$\psi(q)$ - hàm sóng chỉ phụ thuộc toạ độ gọi là hàm sóng ở trạng thái dừng.

Phương trình Schrödinger là phương trình vi phân tuyến tính thuần nhất nên các nghiệm độc lập f_1, f_2,... cũng lập thành một nghiệm chung dưới dạng tổ hợp tuyến tính:

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 \ldots c_n f_n$$

Nếu ψ đã chuẩn hoá thì:

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 \ldots |c_n|^2 = \sum_{i=1}^{n} |c_i|^2 = 1$$

- ***Tiên đề 4***. Tiên đề về trị riêng và trị trung bình.

Những giá trị đo lường một đại lượng vật lí A chỉ có thể là phổ các trị riêng a_n của toán tử tuyến tính Hermite $\hat{A}$ tương ứng theo phương trình trị riêng ở thời điểm t.

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n$$

Còn ở vào một trạng thái xác định của hệ lượng tử đặc trưng bằng một hàm sóng ψ ($\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$) thì giá trị trung bình $\bar{a}$ của một đại lượng A được xác định bằng hệ thức:

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \frac{\langle \psi_n | \hat{A}\psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} = \frac{\int \psi_n^* \hat{A} \psi_n d\tau}{\int \psi_n^* \psi_n d\tau}$$

8. Điều kiện để hai đại lượng vật lí có giá trị đồng thời xác định ở cùng một trạng thái

Điều kiện cần và đủ để hai đại lượng cơ học có giá trị xác định đồng thời ở cùng một trạng thái là chúng phai biểu diễn bằng những toántử giao hoán.

Nguyên lí bất định Heisenberg là một ví dụ về động lượng liên hợp chính tắc với toạ độ không đồng thời xác định.

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$

$$\hat{y}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{y} = i\hbar$$

$$\hat{z}\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{z} = i\hbar$$

Một số hệ thức giao hoán thường gặp:

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar\ \hat{M}_z$$

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar\ \hat{M}_x$$

$$[\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar\ \hat{M}_y$$

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\ \hat{S}_z$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\ \hat{S}_x$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\ \hat{S}_y$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$$

Một số biểu thức giao hoán tử hay sử dụng:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

9. Một số biểu thức cần ghi nhớ ở thời kì tiền lượng tử

• Giả thiết về sự lượng tử hoá năng lượng dòng photon hay định luật Planck.

$$E_n = n h \nu; \qquad \text{với } n = 1, 2, 3...$$

• Hiệu ứng quang điện:

$$h \nu = h \nu_0 + \frac{1}{2} mv^2,$$

Trong đó: ν - tần số ánh sáng tới;

ν_0 - tần số ngưỡng quang điện.

• Hiệu ứng Compton:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta) = 2\frac{h}{mc}\sin^2\frac{\theta}{2},$$

Trong đó: λ_0 - bước sóng tới ban đầu;

λ - bước sóng khuếch tán;

$\Delta\lambda$ - độ tăng bước sóng λ của photon khuếch tán.

• Hệ thức de Broglie với lưỡng tính sóng - hạt của photon:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Khi mở rộng cho bất kì hệ vi hạt nào.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

• Nếu electron chuyển động trong một điện trường với hiệu điện thế là U volt thì:

$$\lambda = \frac{h}{(2mqU)^{1/2}}$$

Với: m - khối lượng hạt;

q - điện tích hạt;

$h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s là hằng số Planck.

• Hệ thức bất định Heisenberg:

$\Delta x\, \Delta p_x \geq \hbar$ hay

$\Delta x\, \Delta v_x \geq \hbar/m$

Với $\hbar = \dfrac{h}{2\pi} = 1{,}05.10^{-34}$ J.s là hằng số Planck rút gọn;

Δx - độ bất định về toạ độ theo phương x

Δp_x - độ bất định về động lượng theo phương x

Δv_x - độ bất định về vận tốc theo phương x

B. BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

1.1. Hãy xác định hàm g(x) thu được khi cho toán tử $\hat{U}$ tác dụng lên hàm f(x) trong các trường hợp dưới đây:

a) $\hat{u} = \hat{x}$; $f(x) = e^{-x^2}$

b) $\hat{u} = \dfrac{d}{dx}$; $f(x) = e^{-x^2}$

c) $\hat{u} = \hat{i}$ (toán tử nghịch đảo); $f(x) = x^2 - 3x + 5$

d) $\hat{u} = \hat{c}_4$ (toán tử quay quanh trục z một góc bằng 90°);

$$f(x, y, z) = xy - xz + yz$$

Lời giải

Theo định nghĩa về toán tử ta có: $\hat{u}\ f(x) = g(x)$

a) Nếu $\hat{u} = x$ và $f(x) = e^{-x^2}$ ta viết: $x.e^{-x^2} = g(x)$

b) Nếu $\hat{u} = \dfrac{d}{dx}$; $f(x) = e^{-x^2}$ thì toán tử g(x) có dạng:

$$\frac{d}{dx}(e^{-x^2}) = -2x e^{-x^2} = g(x)$$

c) Khi $\hat{u} = \hat{i}$ là toán tử nghịch đảo thì có nghĩa các trục toạ độ được chuyển từ x sang -x; y sang -y. Vậy:

$$\hat{i}\ (x^2 - 3x + 5) = x^2 + 3x + 5 = g(x)$$

d) Toán tử $\hat{C}_4$ quay quanh trục z theo một góc bằng 90°, có nghĩa là x → y; y → - x và z → -z. Như vậy:

$$\hat{C}_4 f(x, y, z) = - yx - yz - xz = g(x).$$

1.2. Cho toán tử $\hat{x} = x$ và $\hat{u} = \frac{d}{dx}$, hãy xác định hàm sóng mới thu được khi thực hiện phép nhân toán tử cho các trường hợp sau:

a) $\hat{x}\ \hat{u}$

b) $\hat{u}\ \hat{x}$ biết hàm $f(x) = e^{-x^2}$

Lời giải

Chúng ta thực hiện phép nhân hai toán tử với nhau theo tính chất của chúng sẽ dẫn đến hàm số mới. Quả vậy.

a) $$\hat{x}\ \hat{u}\ f(x) = x\frac{d}{dx}[f(x)] = x\frac{d}{dx}(e^{-x^2})$$

$$= x(-2x\ e^{-x^2}) = -2x^2 e^{-x^2} = g(x)$$

b) $$\hat{u}\ \hat{x}\ f(x) = \frac{d}{dx}x[f(x)] = \frac{d}{dx}(x e^{-x^2})$$

$$= x\frac{d}{dx}(e^{-x^2}) + e^{-x^2}\frac{d}{dx}x$$

$$= -2x^2 e^{-x^2} + e^{-x^2}$$

$$= (1 - 2x^2) e^{-x^2} = g(x)$$

1.3. Biết $f(x) = e^{-x^2/2}$ là hàm riêng của toán tử $\hat{h} = \left(\hat{x}^2 - \frac{\hat{d}^2}{dx^2}\right)$. Hãy xác định trị riêng khi thực hiện phép $\hat{h} f(x)$.

Lời giải

$$\hat{h}f(x) = \left(\hat{x}^2 - \frac{\hat{d}^2}{dx^2}\right)(e^{-x^2/2}) = x^2.\ e^{-x^2/2} - \frac{d}{dx}\left[\frac{d}{dx}(e^{-x^2/2})\right]$$

Thực hiện phép lấy đạo hàm $\frac{d^2}{dx^2}$ ta có:

$$= x^2.\ e^{-x^2/2} - \frac{d}{dx}(-\ e^{-x^2/2}) = x^2.\ e^{-x^2/2} + \frac{d}{dx}(x.\ e^{-x^2/2})$$

$$= x^2.\ e^{-x^2/2} + e^{-x^2/2} - x.\ x e^{-x^2/2} \text{ hay}$$

$$= x^2.\ e^{-x^2/2} + e^{-x^2/2} - x^2.e^{-x^2/2}$$

$= e^{-x^2/2}$. Như vậy

$$\hat{h}\ e^{-x^2/2} = +1.\ e^{-x^2/2}$$

Rõ ràng trị riêng thu được là +1.

1.4. Hãy chứng minh các toán tử dưới đây là toán tử tuyến tính.

a) $\frac{d}{dx}$

b) $\left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy}\right)$

c) $\frac{d^n}{dx^n}$

d) ∇^2

Lời giải Theo định nghĩa của toán tử tuyến tính ta có:

a) $\frac{d}{dx}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \frac{df_1}{dx} + c_2 \frac{df_2}{dx}$

Vậy $\frac{d}{dx}$ là toán tử tuyến tính.

b) $\left(\dfrac{d}{dx}+\dfrac{d}{dy}\right)(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1\dfrac{df_1}{dx} + c_2\dfrac{df_2}{dx} + c_1\dfrac{df_1}{dy} + c_2\dfrac{df_2}{dy}$

Vậy $\left(\dfrac{d}{dx}+\dfrac{d}{dy}\right)$ là toán tử tuyến tính.

c) $\dfrac{d^n}{dx^n}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = \dfrac{d}{dx}\left\{\dfrac{d}{dx}\left[\dfrac{d}{dx}...\right]\right\}(c_1 f_1 + c_2 f_2)$

$= c_1\dfrac{d}{dx}\left\{\dfrac{d}{dx}\left[\dfrac{d}{dx}...\right]\right\} f_1 + c_2\dfrac{d}{dx}\left\{\dfrac{d}{dx}\left[\dfrac{d}{dx}...\right]\right\} f_2$

Thực hiện các phép đạo hàm ta thu được kết quả thoả mãn điều kiện tuyến tính. Vậy toán tử $\dfrac{d^n}{dx^n}$ là toán tử tuyến tính.

d) $\nabla^2 = \dfrac{d^2}{dx^2} + \dfrac{d^2}{dy^2} + \dfrac{d^2}{dz^2}$ là toán tử Laplace.

Thực hiện phép tính $\nabla^2 (c_1 f_1 + c_2 f_2)$ ta có:

$\left(\dfrac{d^2}{dx^2} + \dfrac{d^2}{dy^2} + \dfrac{d^2}{dz^2}\right)(c_1 f_1 + c_2 f_2)$ hay

$\dfrac{d^2}{dx^2}(c_1 f_1 + c_2 f_2) + \dfrac{d^2}{dy^2}(c_1 f_1 + c_2 f_2) + \dfrac{d^2}{dz^2}(c_1 f_1 + c_2 f_2)$

$\left(c_1\dfrac{d^2 f_1}{dx^2} + c_2\dfrac{d^2 f_2}{dx^2}\right) + \left(c_1\dfrac{d^2 f_1}{dy^2} + c_2\dfrac{d^2 f_2}{dy^2}\right) + \left(c_1\dfrac{d^2 f_1}{dz^2} + c_2\dfrac{d^2 f_2}{dz^2}\right)$

Kết quả thu được thoả mãn định nghĩa về toán tử tuyến tính. Vậy toán tử Laplace là toán tử tuyến tính.

1.5. Cho toán tử $\hat{A} = -i\dfrac{d}{dx}$ $(i = \sqrt{-1})$. Hãy chứng minh toán tử $\hat{A}$ là Hermite. Với x nằm trong $[-\infty, +\infty]$.

Lời giải Nếu $\hat{A} = -i\frac{d}{dx}$ thì $\hat{A}^* = i\frac{d}{dx}$

Theo định nghĩa về toán tử Hermite ta có: $\int_{-\infty}^{+\infty} g^*\hat{A}fd\tau$

Áp dụng cho trường hợp $\hat{A} = -i\frac{d}{dx}$ ta viết:

$$-i\int_{-\infty}^{+\infty} g^*\frac{df}{dx}dx = -i\int_{-\infty}^{+\infty} g^*df.$$

Theo phép tích phân từng phần $\left(\int_a^b vdu = uv\Big|_a^b - \int_a^b udv\right)$ ta có:

$$-i\int_{-\infty}^{+\infty} g^*df = -i\,gf\Big|_{-\infty}^{+\infty} + i\int_{-\infty}^{+\infty} fdg^*$$

Khi x =± ∞, các hàm f và g^* đều tiến tới 0. Do vậy biểu thức -igf=0.

Cuối cùng ta viết :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^*\hat{A}fdx = i\int_{-\infty}^{+\infty} fdg^* = i\int_{-\infty}^{+\infty} f\frac{dg^*}{dx}dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(i\frac{d}{dx}g^*\right)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f\hat{A}^*g^*dx$$

So sánh kết quả thu được với biểu thức ban đầu, toán tử $\hat{A} = -i\frac{d}{dx}$ là toán tử Hermite.

1.6. Cho toán tử $\hat{A}$ là Hermite. Nếu nhân toán tử $\hat{A}$ với một số thực c thì $c\hat{A}$ có phải là toán tử Hermite hay không ?

Lời giải. Từ định nghĩa về toán tử Hermite ta có:

$$\int g^*\hat{A}fdx = \int f\hat{A}^*g^*dx$$

Nhân 2 vế của biểu thức này với c là số thực ($c = c^*$) sẽ có:

$$c\int g^*\hat{A}\,f\,dx = c^*\int f\hat{A}^*g^*dx \quad \text{hay}$$

$$\int g^*(c\hat{A})\,f\,dx = \int f\,(c^*\hat{A}^*)g^*dx$$

$$\int g^* \hat{B} f\, dx = \int f(\hat{B}^* g^*) dx$$

Biểu thức cuối cùng thu được chỉ rõ $\hat{B} = c\hat{A}$ là Hermite.

1.7. Giả thiết biết $\hat{A}$ và $\hat{B}$ là hai toán tử Hermite. Hãy cho biết tổng $\hat{A} + \hat{B}$ có là Hermite hay không ?

Lời giải. Theo đầu bài và từ tính chất của toán tử ta có:

$$\int g^*(\hat{A}+\hat{B}) f\, dx = \int g^* \hat{A} f\, dx + \int g^* \hat{B} f\, dx$$

$$= \int f \hat{A}^* g^*\, dx + \int f\, \hat{B}^* g^* \hat{B} dx$$

$$= \int f(\hat{A}^* + \hat{B}^*) g^*\, dx$$

So sánh biểu thức cuối cùng với biểu thức đầu tiên rõ ràng tổng $(\hat{A} + \hat{B})$ cũng là Hermite.

1.8. Biết $\hat{A}$ và $\hat{B}$ là những toán tử Hermite, chứng minh tích $\hat{A}\hat{B}$ cũng là Hermite nếu $\hat{A}$ và $\hat{B}$ giao hoán với nhau.

Lời giải

Từ giả thiết ban đầu ta viết: $\int g^* \hat{A}\hat{B} f\, dx = \int g^* \hat{A}(\hat{B} f)\, dx$

Mặt khác do $\hat{A}$ là toán tử Hermite nên :

$$\int g^* \hat{A}(\hat{B} f)\, dx = \int (\hat{B} f)\ \hat{A}^* g^*\, dx$$

Và cũng do $\hat{B}$ là toán tử Hermite nên:

$$\int (\hat{B} f) \hat{A}^* g^* dx = \int f \hat{B}(\hat{A}^* g^*) dx$$

Chúng ta lại biết $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ nên :

$$\int f \hat{B}^*(\hat{A}^* g^*) dx = \int f \hat{A}^* \hat{B}^* g^* dx$$

Kết quả này chỉ rõ tích $\hat{A}\hat{B}$ là toán tử Hermite.

1.9. Hãy chứng minh những hàm sau đây thì hàm nào là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$

a) e^{ikx} c) k e) $e^{-a\alpha^2}$

b) $\cos kx$ d) kx

Ở từng trường hợp nêu trên hãy chỉ rõ các trị riêng tương ứng.

Lời giải. Phương trình hàm riêng, trị riêng có dạng: $\hat{A}\psi = a\psi$

Áp dụng cho từng trường hợp ta có các kết quả sau:

a) $\frac{d}{dx}(e^{ikx}) = ike^{ikx}$. Như thế hàm e^{ikx} là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$ và trị riêng tương ứng là ik.

b) $\frac{d}{dx}(\cos kx) = -k\sin kx$. Ở trường hợp này hàm cos kx không phải là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$.

c) $\frac{d}{dx}(k) = 0$. k không phải là hàm riêng.

d) $\frac{d}{dx}(kx) = k$. kx không phải là hàm riêng.

e) $\frac{d}{dx}(e^{-a\alpha^2}) = -2a\,\alpha e^{-a\alpha^2}$. Hàm $e^{-a\alpha^2}$ cũng không phải là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$ bởi vì 2 aα không phải là hằng số.

1.10. Xác định giá trị trung bình của động lượng tuyến tính hình chiếu p_x được mô tả bằng các hàm sóng sau đây:

a) e^{ikx} ; b) cos kx ; c) e^{-ax^2}

Lời giải

Toán tử động lượng tuyến tính theo phương x có dạng:

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}.$$

Giá trị trung bình của p_x được xác định bằng biểu thức:

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{p}_x \psi dx}{\int \psi^* \psi dx}$$

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int \psi^* \left(-i\hbar \frac{d\psi}{dx}\right) dx}{\int \psi^* \psi dx} = \frac{-i\hbar \int \psi^* \left(\frac{d\psi}{dx}\right) dx}{\int \psi^* \psi dx}$$

Áp dụng cho từng trường hợp.

a) $\psi_x = e^{ikx} \longrightarrow \frac{d\psi}{dx} = ike^{ikx} = ik\,\psi$

$$\langle\ p_x\ \rangle = \frac{-i\hbar.ik \int \psi^* \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = -\ i^2\ k\ \hbar = k\hbar$$

b) $\psi_x = \cos kx \longrightarrow \frac{d\psi}{dx} = -\ k \sin kx$;

$\psi_x^* = \cos kx$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d\psi}{dx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \cos kx\ (-k \sin kx)\ dx$$

$$= -\ k \int_{-\infty}^{\infty} \cos kx \sin kx\ dx = 0$$

Vậy $\langle\ p_x\ \rangle = 0$.

c) $\psi_x = e^{-ax^2} \longrightarrow \frac{d\psi}{dx} = -\ 2ax\ e^{-ax^2}$

$$\langle\ p_x\ \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d\psi}{dx} dx$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} (-\ 2ax\, e^{-ax^2})\ dx$$

$$= -\ 2a \int_{-\infty}^{\infty} x\, e^{-2ax^2} dx = 0$$

1.11. Cho hàm sóng mô tả trạng thái của một vi hạt có dạng:

$$\psi = (\cos \chi)\, e^{ikx} + (\sin \chi)\, e^{-ikx}$$

Ở đây χ là tham số. Hãy

a) Cho biết trị riêng của toán tử p_x và biểu thức hàm riêng mô tả toàn trạng thái của hệ khảo sát.

b) Viết dạng hàm sóng ψ trên đây nếu xác suất tìm thấy vi hạt đạt được 90% ứng với $p_x = +k\hbar$. Biết e^{ikx} là hàm riêng của toán tử $\hat{p}_x$.

Lời giải Theo đầu bài ψ $(\cos\chi)\, e^{ikx+} + (\sin \chi)\, e^{-ikx}$

$\hat{p}_x = -i\hbar \dfrac{d}{dx}$. Áp dụng phương trình hàm riêng trị riêng ta có:

a) $\hat{p}_x \psi_1 = -i\hbar \dfrac{d}{dx}(e^{ikx}) = -i\hbar\, ik\, e^{ikx} = k\hbar (e^{ikx})$

$+k\hbar$ là trị riêng của $\hat{p}_x$

$\hat{P}_x\psi_2 = -i\hbar \dfrac{d}{dx}(e^{-ikx}) = -i\hbar(-ik)\, e^{-ikx} = -k\hbar (e^{-ikx})$

$-k\hbar$ là trị riêng của $\hat{p}_x$

Theo tiên đề 1 của cơ học lượng tử thì:

$\psi = (\cos \chi)\, e^{ikx} + (\sin \chi)\, e^{-ikx}$ hay

$= c_1 e^{ikx} + c_2.e^{-ikx}$ cũng là hàm riêng mô tả trạng thái của hệ vi hạt.

b) Để viết dạng hàm sóng cụ thể, ta lại biết xác suất tìm thấy vi hạt là:

$p_1 = c_1^2 = \cos^2 \chi = 0{,}90 \longrightarrow \cos \chi = 0{,}95$

$p_2 = c_2^2 = \sin^2 \chi = 0{,}10 \longrightarrow \sin \chi = \pm\, 0{,}32$

Vậy $\psi = 0{,}95\, e^{ikx} \pm 0{,}32\, e^{-ikx}$

1.12. Biết toán tử tuyến tính $\hat{A}$ ứng với trị riêng duy nhất a có k hàm riêng $f_1, f_2 ... f_k$, hãy chứng minh rằng bất cứ tổ hợp tuyến tính nào của các hàm riêng nói trên cũng là hàm riêng cuả toán tử $\hat{A}$ ứng với trị riêng a.

Lời giải. Để tiện lợi cho cách giải ta xét trường hợp hàm riêng suy biến bậc 2.

Theo giả thiết ban đầu ta có:

$$\hat{A} f_1 = af_1 \quad (1)$$

$$\hat{A} f_2 = af_2 \quad (2)$$

Ta nhân lần lượt phương trình (1) với c_1 và (2) với c_2

$$c_1 \hat{A} f_1 = c_1 af_1$$

$$c_2 \hat{A} f_1 = c_2 af_1$$

$$c_1 \hat{A} f_1 + c_2 \hat{A} f_2 = c_1 af_1 + c_2 af_2$$

Vì $\hat{A}$ là toán tử tuyến tính nên ta viết:

$$\hat{A} (c_1 f_1 + c_2 f_2) = a (c_1 f_1 + c_2 f_2) \quad (3)$$

tổ hợp $(c_1 f_1 + c_2 f_2)$ ở phương trình (3) là hàm riêng của toán tử tuyến tính $\hat{A}$ ứng với trị riêng a duy nhất.

Từ kết quả thu được của bài toán này ta suy rộng cho các trường hợp không có suy biến, nghĩa là ứng với các hàm f_1, f_2... có các trị riêng a_1, a_2... khác nhau. Trong trường hợp này ta nhận thấy:

$$\hat{A} (c_1 f_1 + c_2 f_2) = a_1 c_1 f_1 + a_2 c_2 f_2 \quad (4)$$

Do $c_1 \neq c_2$ nên tổ hợp $c_1 f_1 + c_2 f_2$ không là hàm riêng của toán tử $\hat{A}$.

1.13. Hãy chứng minh các trị riêng của toán tử Hermite đều là những số thực.

Lời giải. Xuất phát từ phương trình trị riêng ta viết:

$$\hat{A} f_j = a_j f_j \quad (1)$$

Lấy liên hợp phức hai vế của phương trình (1) sẽ là:

$$\hat{A}^* f_j^* = a_j^* f_j^* \quad (2)$$

Nhân (1) với f_j^* và lấy tích phân ta được:

$$\int f_j^* \hat{A} f_j dx = a_j \int f_j^* f_j dx \quad (3)$$

Một cách tương tự nhân (2) với f_j:

$$\int f_j \hat{A}^* f_j^* \, dx = a_j^* \int f_j^* f_j \, dx \qquad (4)$$

Do $\hat{A}$ là toán tử Hermite nên từ (3) và (4) dẫn đến:

$$a_j \int f_j^* f_j \, dx = a_j^* \int f_j^* f_j \, dx$$

hay $a_j = a_j^*$. Đó là điều cần chứng minh.

Bài toán này cũng có thể biểu diễn dưới dạng tích vô hướng.

$$\hat{A} f_j = a_j f_j \rightarrow \langle f_j^* | \hat{A} f_j \rangle = \langle f_j^* | a_j f_j \rangle = a_j \langle f_j^* | f_j \rangle \qquad (1')$$

$$\hat{A} f_j^* = a_j^* f_j^* \rightarrow \langle \hat{A} f_j^* | f_j \rangle = \langle a_j^* f_j^* | f_j \rangle = a_j^* \langle f_j^* | f_j \rangle \qquad (2')$$

So sánh hàm (1') và (2') rõ ràng $a_j = a_j^*$.

1.14. Những hàm riêng của một toán tử Hermite $\hat{A}$ ứng với những trị riêng khác nhau sẽ lập thành một hệ hàm trực giao. Hãy chứng minh điều này.

Lời giải

Gọi f_j và f_k là hai hàm riêng bất kì của toán tử $\hat{A}$ ứng với hai trị riêng a_j và a_k khác nhau ($a_j \neq a_k$) ta phải chứng minh $\int f_j f_k^* \, dx = 0$. Quả vậy, theo giả thiết ta có:

$$\hat{A} f_j = a_j f_j \qquad (1)$$

nhân (1) với f_k^* và lấy tích phân ta có:

$$\int f_k^* \hat{A} f_j \, dx = a_j \int f_k^* f_j \, dx \qquad (2)$$

Với hàm riêng f_k của toán tử $\hat{A}$, phương trình trị riêng có dạng:

$\hat{A} f_k = a_k f_k$ Hay liên hợp có dạng

$$\hat{A}^* f_k^* = a_k^* f_k^* \qquad (3)$$

nhân (3) với f_j và lấy tích phân ta có:

$$\int f_j \hat{A}^* f_k^* \, dx = a_k^* \int f_k^* f_j \, dx \qquad (4)$$

Trừ (2) với (4) ta có biểu thức sau:

$$\int f_k^* \hat{A} f_j \, dx - \int f_j \, \hat{A}^* f_k^* dx = (a_j - a_k^*) \int f_k^* f_j \, dx \qquad (5)$$

Do $\hat{A}$ là Hermite nên vế trái của (5) bằng 0

$$(a_j - a_k^*) \int f_k^* f_j \, dx = 0; \qquad (a_j - a_k^*) \neq 0$$

nên $\int f_k^* f_j \, dx = 0$. Điều này có nghĩa hàm riêng f_k và f_i trực giao với nhau.

(Độc giả có thể biểu diễn bài toán này dưới dạng tích vô hướng).

1.15. Cho hàm f = cosax.cosby.coscz hãy

a) Chứng minh hàm đã cho là hàm riêng của toán tử Laplace ∇^2.

b)Tìm trị riêng tương ứng với hàm riêng f.

Lời giải.

a) Toán tử Laplace có dạng $\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$

Ta thực hiện phép tính của phương trình trị riêng:

$$\hat{A} f = af$$

Thực vậy: $\nabla^2 f = kf$ hay

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right) \cos ax.\cos by.\cos cz =$$

$$\frac{d^2}{dx^2}(\cos ax.\cos by.\cos cz) + \frac{d^2}{dy^2}(\cos ax.\cos by.\cos cz)$$

$$+ \frac{d^2}{dz^2}(\cos ax.\cos by.\cos cz)$$

Ta thực hiện phép lấy đạo hàm bậc 2 theo x, y và z sẽ dẫn tới kết quả.

$$\frac{d^2}{dx^2}(\cos ax.\cos by.\cos cz) = -a^2(\cos ax.\cos by.\cos cz) = -a^2 f$$

$$\frac{d^2}{dy^2}(\cos ax.\cos by.\cos cz) = -b^2(\cos ax.\cos by.\cos cz) = -b^2 f$$

$$\frac{d^2}{dz^2}(\cos ax.\cos by.\cos cz)=-c^2(\cos ax.\cos by.\cos cz)=-c^2f$$

Cuối cùng ta có biểu thức: $\left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}\right)f=-(a^2+b^2+c^2)\ f$

Biểu thức cuối cùng đã chỉ rõ hàm f chính là hàm riêng của toán tử Laplace.

b) Cũng từ biểu thức thu được giá trị $-(a^2+b^2+c^2)$ là trị riêng của toán tử Laplace trong hệ toạ độ Descartes.

1.16. Hãy chứng minh hàm $f_1=\sin\frac{\pi}{a}x$ và $f_2=\cos\frac{\pi}{a}x$ là trực giao trong khoảng xác định $0 < x < a$.

Lời giải. Theo điều kiện trực giao $\int_{-\infty}^{\infty} f_i f_j d\tau=0$.

Xét cho hai hàm f_1 và f_2 ta có:

$$\int_0^a f_1 f_2 dx=\int_0^a \sin\frac{\pi}{a}x\cos\frac{\pi}{a}x\,dx$$

$$=\frac{1}{2}\int_0^a 2\sin\frac{\pi}{a}x\cos\frac{\pi}{a}x\,dx$$

Do $2\sin\theta\cos\theta=\sin 2\theta$ nên ta viết:

$$\frac{1}{2}\int_0^a \sin 2\frac{\pi}{a}x\,dx \quad =\frac{1}{2}\left[\left(-\frac{2\pi}{a}\right)\cos\frac{2\pi}{a}x\right]_0^a$$

$$=-\frac{\pi}{a}(1-1)=0$$

Vậy f_1 và f_2 là hai hàm trực giao với nhau.

1.17. Cho toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ là tuyến tính và Hermite. Hãy chứng minh rằng khi 2 toán tử này giao hoán với nhau thì chúng có cùng hàm riêng f.

Lời giải. Dạng tổng quát của phương trình hàm riêng và trị riêng là:

$$\hat{A}f=af \quad (1)$$

nhân trái hai vế của (1) với $\hat{B}$ ta có:

$$\hat{B}\hat{A}f=\hat{B}af=a\hat{B}f \quad (2)$$

Do $\hat{A}$ và $\hat{B}$ giao hoán với nhau nên ta có hệ thức:

$$\hat{A}\hat{B}f=\hat{B}\hat{A}f=\hat{A}(\hat{B}f)=\hat{A}bf=b\hat{A}f \quad (3)$$

Từ (2) và (3) dẫn tới

$$\hat{A}(\hat{B}f)=a(\hat{B}f) \quad (4)$$

Phương trình (4) chứng tỏ $\hat{B}f$ là hàm riêng của toán tử $\hat{A}$.

Ta đặt $\hat{B}f=f'$ sẽ có: $\hat{A}f'=af'$ (5)

Như vậy f và f' đều là hàm riêng của toán tử $\hat{A}$ ứng với trị riêng a.

Mặt khác ta lại biết: f'=hằng số f nên $\hat{B}f$=hằng số. f=bf. Vậy f là hàm riêng của toán tử $\hat{A}$ cũng là hàm riêng của toán tử $\hat{B}$. Đó là điều cần chứng minh.

1.18. Toán tử động lượng thành phần theo phương x có dạng $\hat{p}_x=-i\hbar\frac{d}{dx}$. Từ giá trị này hãy tìm hàm riêng ψ_{p_x} và cho biết ý nghĩa của nó.

Lời giải.

Để xác định hàm riêng ψ ta áp dụng phương trình trị riêng : $\hat{p}_x\psi=p_x\psi$

Ở đây ψ là hàm riêng và p_x là trị riêng của $\hat{p}_x$. Thay giá trị $\hat{p}_x$ vào phương trình trên ta có:

$$-i\hbar\frac{d\psi}{dx}=p_x\psi \text{ hay } \frac{d\psi}{dx}=\frac{i}{\hbar}p_x\psi$$

Lấy tích phân biểu thức sẽ dẫn đến kết quả:

$$\int\frac{d\psi}{\psi}=\frac{i}{\hbar}p_x\int dx$$

$$\ln\psi=\frac{i}{\hbar}p_x x+\ln A$$

$$\ln\frac{\psi}{A}=\frac{i}{\hbar}p_x x \qquad \text{hay} \qquad \frac{\psi}{A}=e^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$$

Cuối cùng hàm riêng $\psi = A.\ e^{\frac{i}{\hbar}p_x x}$

Đây chính là hàm riêng của toán tử $\hat{p}_x$ và nó tồn tại với mọi giá trị thực của p_x. Các giá trị p_x lập thành một phổ liên tục và p_x có thể có những giá trị liên tục bất kì.

1.19. Cho biết toán tử mômen động lượng hình chiếu theo phương z là $\hat{M}_Z=-i\hbar\frac{d\phi}{\varphi}$. Hãy xác định hàm riêng của toán tử này và cho biết các giá trị khả dĩ (trị riêng) của toán tử $\hat{M}_Z$.

Lời giải.

Giải bài toán này ta cùng sử dụng phương trình trị riêng: $\hat{M}_Z\phi=M_Z\,\phi$

Ở đây ϕ là hàm riêng và M_Z là trị riêng của toán tử $\hat{M}_Z$. Phương trình trên có dạng:

$$-i\hbar\frac{d\phi}{d\varphi}=M_Z\,\phi \qquad (1)$$

Mặt khác, ta đặt $M_Z = m\hbar$ với giá trị m chưa biết

$$-i\hbar\frac{d\phi}{d\varphi}=m\hbar\,\phi \quad \text{hay} \quad -i\frac{d\phi}{d\varphi}=m\phi.$$

Lấy tích phân sẽ có: $\int\frac{d\phi}{\phi}=i\,m\int d\varphi$ (2)

$$\ln\phi=i\,m\,\varphi+\ln A \qquad \text{hoặc}$$

$$\ln\frac{\phi}{A}=i\,m\,\varphi \text{ hay } \phi=A.e^{im\varphi} \qquad (3)$$

ϕ chính là hàm riêng của toán tử $\hat{M}_Z$. Hàm riêng ϕ phải là đơn trị nên $\phi(\varphi)=\phi(2\pi+\varphi)$. Từ đây ta viết:

$$A.\ e^{im\varphi}=A.\ e^{im(\varphi+2\pi)}=A.\ e^{im\varphi}.e^{im2\pi} \qquad (4)$$

hay $e^{im2\pi}=1$ (5)

Sử dụng hệ thức Euler $e^{i\varphi}=\cos\varphi+i\sin\varphi$ cho trường hợp trên ta có:

$$e^{im2\pi}=\cos 2\pi m+i\sin 2\pi m=1 \quad (6)$$

Vế phải của (6) là số thực nên vế trái cũng phải thực, như thế số hạng i sin 2π phải triệt tiêu, nghĩa là:

$$\sin 2\pi m=0=\sin k\pi$$

$$2\pi m=k\pi$$

k=0, ± 1, ± 2...nguyên sẽ dẫn đến

$$m=\frac{k}{2}=0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \pm 2\ldots$$ nguyên hay bán nguyên (7)

Mặt khác từ (6) ta lại có: $\cos 2\pi m=1=\cos 2k\pi$

$$2\pi m=2k\pi$$

k=0, ± 1, ± 2...nguyên sẽ dẫn đến

$m=k=0, \pm1, \pm 2, \pm 3$...nguyên (8)

Kết hợp điều kiện (7) và (8) thì m bắt buộc phải là số nguyên. Như vậy khi $M_Z=m\hbar$ thì m chỉ có thể nhận các giá trị gián đoạn.

$M_Z=0\hbar, \pm 1\hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar$...nghĩa là M_Z lập thành phổ trị riêng gián đoạn. Nói cách khác M_Z đã được lượng tử hoá.

1.20. Cho hàm ψ được khai triển dưới dạng tổ hợp tuyến tính (theo nguyên lí chồng chất trạng thái). $\psi=c_1 f_1+c_2 f_2+c_3 f_3\ldots c_n f_n=\sum_{i=1}^{n} c_i f_i$.

Hãy chứng minh ở trạng thái hàm sóng ψ mô tả hệ lượng tử có tổng bình phương môđun hệ số khai triển bằng đơn vị, biết rằng các hàm sóng đều chuẩn hoá.

Lời giải. Theo đầu bài ta có: $\psi=\sum_i c_i f_i$ (1)

Hàm liên hợp phức là: $\psi^*=\sum_j c_j^* f_j^*$ (2)

Do các hàm sóng đã chuẩn hoá nên:

$$\int \psi \psi^* dx = \sum_i \sum_j c_i c_j^* \int f_j^* f_i dx$$

$$= \sum_i \sum_j c_j^* c_i \delta_{ij} = 1$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 \text{ khi } i \neq j. \\ 1 \text{ khi } i=j \end{cases}$$

Vậy $\sum |c_i|^2 = 1$.

Đó là điều cần chứng minh.

1.21. Xuất phát từ phương trình chính tắc của cơ học lượng tử :

$i\hbar \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ Với $\psi(q,t)$ hãy

a) Thiết lập phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng với $\phi(q)$.

b) Cho biết ý nghĩa của hàm $\phi(q)$ tại phương trình vừa xác lập ở câu (a).

Lời giải.

a) Phương trình Schrödinger phụ thuộc thời gian có dạng:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \qquad (1)$$

Hàm $\psi(q,t)$ có thể phân tích thành hai thừa số: một thừa số chỉ phụ thuộc vào toạ độ $\phi(q)$ và một chỉ phụ thuộc vào thời gian $f(t)$:

$$\psi(q, t) = \phi(q) f(t) \qquad (2)$$

Thay (2) vào (1) ta có: $i\hbar \dfrac{\partial}{\partial t} [\phi(q) f(t)] = \hat{H} [\phi(q) f(t)]$

Do $\hat{H}$ không tác dụng lên $f(t)$ nên ta có:

$$i\hbar \phi(q) \frac{df(t)}{dt} = f(t) \hat{H} \phi(q)$$

$$i\hbar\ \frac{1}{f(t)}\ \frac{df(t)}{dt} = \frac{\hat{H}\phi(q)}{\phi(q)} \qquad (3)$$

Vì hai vế của phương trình (3) phụ thuộc vào 2 biến số q và t khác nhau nên chúng chỉ có thể nghiệm đúng khi cả 2 vế bằng một hằng số. Ta gọi hằng số đó là E. Lúc này phương trình (3) được tách thành hai phương trình và mỗi phương trình chỉ phụ thuộcvào một biến số. Từ (3) ta có:

$$i\hbar\ \frac{1}{f(t)}\ \frac{df(t)}{dt} = E \qquad \text{hay}$$

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{i}{\hbar}\ E\,dt \qquad (4)$$

và

$$\frac{\hat{H}\phi(q)}{\phi(q)} = E \qquad \text{hay}$$

$$\hat{H}\ \phi(q) = E\,\phi(q) \qquad (5)$$

Phương trình (5) chính là phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng với hàm $\phi(q)$. Đó chính là phương trình hàm riêng, trị riêng rất hay gặp trong các bài toán của hoá lượng tử.

b) Để tìm ý nghĩa của hàm $\phi(q)$, trước hết ta giải phương trình (4) để xác định hàm f(t). Quả vậy: $\int \frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{i}{\hbar}\ E \int dt$

$$\ln f(t) = -\frac{i}{\hbar}\ E\,t + \ln c$$

$$\ln f(t) = \ln\ e^{-\frac{i}{\hbar}Et} + \ln c$$

$$f(t) = c.\ e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Hàm đầy đủ có dạng: $\psi(q, t) = \phi(q)\ c.\ e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = \phi(q)\ e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ (6)

Ta không cần xét hệ số c vì hàm sóng trong cơ học lượng tử được xác định đến một hằng số tuỳ ý.

$$\psi^*(q,t)=\phi^*(q)\ e^{\frac{i}{\hbar}Et} \qquad (7)$$

Ý nghĩa của hàm sóng được biểu diễn thông qua hệ thức:

$$|\psi(q,t)|^2=|\psi\psi^*|.$$

Quả vậy $\quad |\psi\psi^*|=\phi(q)\ e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.\ \phi^*(q)\ e^{\frac{i}{\hbar}Et}=\phi(q)\ \phi^*(q)=|\phi(q)|^2.$

Như vậy ở trạng thái dừng, mật độ xác suất có mặt của vi hạt tại một vị trí nào đó trong không gian không phụ thuộc vào thời gian và có giá trị bằng $|\phi(q)|^2$.

1.22. Cho hàm sóng $\psi=e^{ikx}\cos A+e^{-ikx}\sin B$, A và B là các hằng số, hãy xác định giá trị động năng trung bình của vi hạt được mô tả bằng hàm sóng đã cho.

Lời giải. Toán tử động năng có dạng sau:

$$\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \qquad \text{(theo phương x)}$$

Áp dụng giá trị trung bình của một đại lượng cơ học ta viết:

$$\langle T \rangle=\frac{\int\psi^*\hat{T}\psi d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau}$$

Thay giá trị hàm sóng ψ đã cho ta có biểu thức

$$\langle T\rangle=\frac{\int\psi^*\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(e^{ikx}\cos A+e^{-ikx}\sin B\right)\right]d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau}$$

Khai triển tử số ta được:

$$\langle T\rangle=\frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int\psi^*\left[(ik)^2e^{ikx}\cos A+(-ik)^2e^{-ikx}\sin B\right]d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau}$$

$$=\frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int\psi^*(i^2k^2e^{ikx}\cos A+i^2k^2e^{-ikx}\sin B)d\tau}{\int\psi^*\psi d\tau}$$

$$= \frac{-\dfrac{\hbar^2}{2m}\int \psi^*(-k^2)(e^{ikx}\cos A + e^{-ikx}\sin B)d\tau}{\int \psi^*\psi d\tau}$$

$$= \frac{\dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}\int \psi^*(e^{ikx}\cos A + e^{-ikx}\sin B)d\tau}{\int \psi^*\psi d\tau}$$

$$= \frac{\dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}\int \psi^*\psi d\tau}{\int \psi^*\psi d\tau} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

1.23. Dựa vào giao hoán tử $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ hãy xác định các giá trị thu được của toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ cho các trường hợp sau đây:

a) $\hat{A}=\dfrac{d}{dx}$; $\hat{B}=x$

b) $\hat{A}=\dfrac{d}{dx}$; $\hat{B}=x^2$

c) $\hat{A}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}+i\,\hat{p}_x)$; $\hat{B}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}-i\,\hat{p}_x)$

Với $\hat{x}=x$ và $\hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{d}{dx}$

Lời giải.

a) Theo thông lệ, muốn xác định các giá trị cụ thể $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ ta lần lượt thay các biểu thức toán tử đã cho và tiến hành các phép biến đổi tương ứng.

$$\hat{A}\hat{B}=\frac{d}{dx}[x\,f(x)]=x\frac{df(x)}{dx}+f(x)$$

$$\hat{B}\hat{A}=\hat{x}\frac{d}{dx}f(x)=x\frac{df(x)}{dx}$$

$$\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=\left(\frac{d}{dx}x-x\frac{d}{dx}\right)f(x)=f(x) \text{ hay}$$

$$\left(\frac{d}{dx}x - x\frac{d}{dx}\right) = \frac{f(x)}{f(x)} = 1$$

b) $$\hat{A}\hat{B} = \frac{d}{dx}\ \hat{x}^2 f(x) = \frac{d}{dx}\ x^2 f(x) = x^2\ \frac{df(x)}{dx} + 2x\ f(x)$$

$$\hat{B}\hat{A} = \hat{x}^2\ \frac{d}{dx} f(x) = x^2 \frac{d}{dx}\ f(x) = x^2\ \frac{df(x)}{dx}$$

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \frac{d}{dx}\ \hat{x}^2 f(x) - \ \hat{x}^2\ \frac{d}{dx}\ f(x) = 2x\ f(x)$$

$$= \left(\frac{d}{dx}\hat{x}^2 - \hat{x}^2\frac{d}{dx}\right)\ f(x) = 2x\ f(x)$$

$$= \left(\frac{d}{dx}\hat{x}^2 - \hat{x}^2\frac{d}{dx}\right) = 2x$$

c) Để xác định giá trị của giao hoán tử với giá trị đã cho, chúng ta phải thực hiện một loạt các biến đổi sau:

$$\hat{A}\hat{B} = \frac{1}{\sqrt{2}}\ (\hat{x} + i\ \hat{p}_x)\ \frac{1}{\sqrt{2}}\ (\hat{x} - i\ \hat{p}_x) = \frac{1}{2}\ (\hat{x} + i\ \hat{p}_x)\ (\hat{x} - i\ \hat{p}_x)$$

$$= \frac{1}{2}\ [\hat{x}^2 + \hat{x}\ (-i\hat{p}_x) + i\ \hat{p}_x\hat{x}) - i^2\ \hat{p}_x^2\ ]$$

$$= \frac{1}{2}\ [\hat{x}^2 + \hat{x}\ (-i\hat{p}_x) + i\ \hat{p}_x\hat{x}) + \hat{p}_x^2\ ]$$

$$\hat{B}\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}\ (\hat{x} - i\ \hat{p}_x)\ \frac{1}{\sqrt{2}}\ (\hat{x} + i\ \hat{p}_x) = \frac{1}{2}\ (\hat{x} - i\ \hat{p}_x)\ (\hat{x} + i\ \hat{p}_x)$$

$$= \frac{1}{2}\ [\hat{x}^2 + \hat{x}\ i\ \hat{p}_x - i\ \hat{p}_x\hat{x}) - i^2\ \hat{p}_x\ ]$$

$$= \frac{1}{2}\ [\hat{x}^2 + \hat{x}\ i\ \hat{p}_x - i\ \hat{p}_x\hat{x}) + \hat{p}_x^2\ ]$$

Thực hiện phép $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ ta có thể khử các số hạng $\hat{x}^2$ và $\hat{p}_x^2$. Vậy:

$$\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=\frac{1}{2}\left[\hat{x}(-i\hat{p}_x)+i\,\hat{p}_x\hat{x}-\hat{x}i\hat{p}_x+i\,\hat{p}_x\hat{x}\right]$$

$$=\frac{1}{2}\left[x(-i)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)+i\left(-i\hbar\frac{d}{dx}x\right)-\hat{x}i\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)+i\left(-i\hbar\frac{d}{dx}x\right)\right]$$

$$=\frac{1}{2}\left[x(-i^2)\hbar\frac{d}{dx}-i^2\hbar\frac{dx}{dx}+xi^2\hbar\frac{d}{dx}-i^2\hbar\frac{dx}{dx}\right]$$

$$=\frac{1}{2}\left[x\hbar\frac{d}{dx}+\hbar-x\hbar\frac{d}{dx}+\hbar\right]=\frac{1}{2}.2.\hbar=\hbar$$

Kết quả cuối cùng ta có: $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=\hbar$

1.24. Hãy chứng minh các hệ trực giao hoá sau đây rồi rút ra các kết luận cần thiết.

a) $[\hat{M}_x, \hat{M}_y]=i\hbar\,\hat{M}_Z$

b) $[\hat{S}^2, \hat{S}_x]=0$

Lời giải.

a) Để chứng minh biểu thức này ta áp dụng qui tắc giao hoán tử. Trong trường hợp này ta có:

$$\hat{M}_x\,\hat{M}_y=-i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)(-i\hbar)\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$=i^2\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial x}-yx\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$\hat{M}_y\,\hat{M}_x=-i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)(-i\hbar)\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$=i^2\hbar^2\left(x\frac{\partial}{\partial y}-yx\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$\hat{M}_x\ \hat{M}_y = \hat{M}_x\ \hat{M}_y - \hat{M}_y\ \hat{M}_x$$

$$= i^2\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial x} - yx\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - i^2\hbar^2\left(x\frac{\partial}{\partial y} - yx\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$= -i^2\hbar^2\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= i\hbar\ (-i\hbar)\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = i\hbar\ \hat{M}_z$$

Như vậy toán tử mômen động lượng thành phần không giao hoán từng đôi một, nghĩa là chúng không đồng thời xác định.

b) Theo định nghĩa $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ hay

$$\hat{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}^2 + \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}^2 + \frac{\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$$

Mặt khác: $[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = \hat{S}^2\ \hat{S}_x - \hat{S}_x\ \hat{S}^2$

$$\hat{S}^2\ \hat{S}_x = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} = \frac{3}{8}\ \hbar^3\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_x\ \hat{S}^2 = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\frac{3}{4}\ \hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} = \frac{3}{8}\ \hbar^3\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$$

Vậy $[\hat{S}^2\ \hat{S}_x] = 0$

Kết quả này chứng tỏ toán tử bình phương mômen động lượng spin tổng giao hoán với toán tử mômen động lượng spin thành phần theo một phương xác định. Điều đó chỉ rõ 2 đại lượng này đồng thời xác định.

Trong cơ học lượng tử, các giao hoán tử giữ một vai trò rất quan trọng góp phần giải các bài toán hoá lượng tử liên quan. Để làm điều này người ta thường áp dụng các giao hoán tử biểu diễn dưới dạng móc Lie [ ].

Ví dụ: $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0$; $[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j]=i\hbar\ \delta_{ij}=\begin{vmatrix} 0 \text{ khi } i \neq j \\ 1 \text{ khi } i=j \end{vmatrix}$$

Kí hiệu i, j ứng với 1, 2, 3 thay cho x, y, z.

Qui ước dấu theo hoán vị vòng:

Thuận theo kim đồng hồ 1 2 3=2 3 1=3 1 2= 1

Nghịch theo kim đồng hồ 3 2 1=2 1 3=1 3 2=-1

1.25. Hãy chứng minh các hệ thức giao hoán sau đây và rút ra biểu thức chung cho các trường hợp. a) $[\hat{M}_1, \hat{x}_2]=i\hbar\ \hat{x}_3$

b) $[\hat{M}_1, \hat{p}_2]=i\hbar\ \hat{p}_3$

c) $[\hat{M}_1, \hat{M}_2]=i\hbar\ \hat{M}_3$

Lời giải.

a) Chúng ta biết toán tử mômen động lượng hình chiếu thành phần theo các trục có biểu thức:

$$\hat{M}_1=\hat{x}_2\ \hat{p}_3-\hat{x}_3\ \hat{p}_2.$$

Thay biểu thức này vào $[\hat{M}_1, \hat{x}_2]$ ta có:

$$[\hat{M}_1, \hat{x}_2]=[\hat{x}_2\ \hat{p}_3-\hat{x}_3\ \hat{p}_2, \hat{x}_2] \text{ hay}$$

$$=[\hat{x}_2\ \hat{p}_3, \hat{x}_2]-[\hat{x}_3\ \hat{p}_2, \hat{x}_2]$$

Sử dụng dạng móc Lie:

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}]=\hat{A}\ [\hat{B}, \hat{C}]+[\hat{A}, \hat{C}]\ \hat{B} \text{ ta có:}$$

$$=\hat{x}_2[\hat{p}_3,\hat{x}_2]+[\hat{x}_2,\hat{x}_2]\hat{p}_3-\hat{x}_3[\hat{p}_2,\hat{x}_2]-[\hat{x}_3,\hat{x}_2]\ \hat{p}_2$$
$$= 0 +0 -\hat{x}_3\, i\hbar -0$$

Theo qui ước về dấu ta có: $[\hat{M}_1, \hat{x}_2]=i\hbar\ \hat{x}_3$.

Từ biểu thức này ta rút ra:

$$\begin{vmatrix} [\hat{M}_1, \hat{x}_2]=i\hbar\ \hat{x}_3. \\ [\hat{M}_2, \hat{x}_3]=i\hbar\ \hat{x}_1. \\ [\hat{M}_3, \hat{x}_1]=i\hbar\ \hat{x}_2. \end{vmatrix}$$

b) Chứng minh hệ thức $[\hat{M}_1, \hat{p}_2]$ ta cũng sử dụng các móc Lie thông thường.

$$[\hat{M}_1, \hat{p}_2]=[\hat{x}_2 \hat{p}_3-\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{p}_2]=[\hat{x}_2 \hat{p}_3, \hat{p}_2]-[\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{p}_2]$$

$$=\hat{x}_2 [\hat{p}_3, \hat{p}_2]+[\hat{x}_2 \hat{p}_2] \hat{p}_3-\hat{x}_3 [\hat{p}_2, \hat{p}_2]-[\hat{x}_3 \hat{p}_2] \hat{p}_2$$

$$=0 + i\hbar \ \hat{p}_3-0-0$$

Vậy:

$$\begin{cases} [\hat{M}_1, \hat{p}_2]=i\hbar \ \hat{p}_3 \\ [\hat{M}_2, \hat{p}_3]=i\hbar \ \hat{p}_1 \\ [\hat{M}_3, \hat{p}_1]=i\hbar \ \hat{p}_2 \end{cases}$$

c) $[\hat{M}_1, \hat{M}_2]=[\hat{x}_2 \hat{p}_3-\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1-\hat{x}_1 \hat{p}_3]$

Áp dụng dạng $[\hat{A}, \hat{B}-\hat{C}]$ ta có:

$$=[\hat{x}_2 \hat{p}_3-\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1]-[\hat{x}_2 \hat{p}_3-\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_1 \hat{p}_3]$$

Sử dụng dạng $[\hat{A}-\hat{B}, \hat{C}]$ sẽ có:

$$=[\hat{x}_2\hat{p}_3,\hat{x}_3\hat{p}_1]-[\hat{x}_3\hat{p}_2,\hat{x}_3\hat{p}_1]-[\hat{x}_2\hat{p}_3,\hat{x}_1\hat{p}_3]+[\hat{x}_3\hat{p}_2,\hat{x}_1\hat{p}_3]$$

Áp dụng dạng $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}]$ sẽ có:

$$=\hat{x}_2[\hat{p}_3,\hat{x}_3\hat{p}_1]+[\hat{x}_2,\hat{x}_3\hat{p}_1]\hat{p}_3-\hat{x}_3[\hat{p}_2,\hat{x}_3\hat{p}_1]-[\hat{x}_3,\hat{x}_3\hat{p}_1]\hat{p}_2$$

$$-\hat{x}_2[\hat{p}_3,\hat{x}_1\hat{p}_3]-[\hat{x}_2,\hat{x}_1\hat{p}_3]\hat{p}_3+\hat{x}_3[\hat{p}_2,\hat{x}_1\hat{p}_3]+[\hat{x}_3,\hat{x}_1\hat{p}_3]\hat{p}_2$$

Sử dụng dạng $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}]$ ta có:

$$=\hat{x}_2\{[\hat{p}_3,\hat{x}_3]\hat{p}_1+\hat{x}_3[\hat{p}_3,\hat{p}_1]\}+\{[\hat{x}_2,\hat{x}_3]\hat{p}_1+\hat{x}_3[\hat{x}_2\hat{p}_1]\}\hat{p}_3$$

$$-\hat{x}_3\{[\hat{p}_2,\hat{x}_3]\hat{p}_1+\hat{x}_3[\hat{p}_2,\hat{p}_1]\}-\{[\hat{x}_3,\hat{x}_3]\hat{p}_1+\hat{x}_3[\hat{x}_3\hat{p}_1]\}\hat{p}_2$$

$$-\hat{x}_2\{[\hat{p}_3,\hat{x}_1]\hat{p}_3+\hat{x}_1[\hat{p}_3,\hat{p}_3]\}-\{[\hat{x}_2,\hat{x}_1]\hat{p}_3+\hat{x}_1[\hat{x}_2,\hat{p}_3]\}\hat{p}_3$$

$$+\hat{x}_3\{[\hat{p}_2,\hat{x}_1]\hat{p}_3+\hat{x}_1[\hat{p}_2,\hat{p}_3]\}+\{[\hat{x}_3,\hat{x}_1]\hat{p}_3+\hat{x}_1[\hat{x}_3\hat{p}_3]\}\hat{p}_2$$

Trong các móc Lie chỉ có $[\hat{p}_3, \hat{x}_3]=i\hbar$ và $[\hat{x}_3, \hat{p}_3]=i\hbar$

Vậy: $[\hat{M}_1, \hat{M}_2] = \hat{x}_2 i\hbar \ \hat{p}_1+\hat{x}_1 i\hbar \ \hat{p}_2$ hay

$$=i\hbar\,\hat{x}_2\,\hat{p}_1+i\hbar\,\hat{x}_1\,\hat{p}_2$$

$$=i\hbar\,\hat{x}_1\,\hat{p}_2-i\hbar\,\hat{x}_2\,\hat{p}_1$$

$$=i\hbar\,(\hat{x}_1\,\hat{p}_2-\hat{x}_2\,\hat{p}_1)=i\hbar\,\hat{M}_3$$

Một cách tương tự ta có các hệ thức:

$$\begin{cases}[\hat{M}_1,\ \hat{M}_2]=i\hbar\ \hat{M}_3\\ [\hat{M}_2,\ \hat{M}_3]=i\hbar\ \hat{M}_1\\ [\hat{M}_3,\ \hat{M}_1]=i\hbar\ \hat{M}_2\end{cases}$$

1.26. Chứng minh $[\hat{M}^2,\ \hat{M}_i]=0$

Cho biết $\hat{M}^2=\hat{M}_1^2+\hat{M}_2^2+\hat{M}_3^2$; $\hat{M}_i$ có thể là $\hat{M}_1$, $\hat{M}_2$ ...

Lời giải. Ta xét cụ thể trường hợp $\hat{M}_i$ là $\hat{M}_1$

$$[\hat{M}^2,\ \hat{M}_1]=[\hat{M}_1^2+\hat{M}_2^2+\hat{M}_3^2,\ \hat{M}_1]\quad \text{hay}$$

$$=[\hat{M}_1\hat{M}_1+\hat{M}_2\hat{M}_2+\hat{M}_3\hat{M}_3,\ \hat{M}_1]$$

Áp dụng các móc Lie thông thường dạng $[\hat{A}\,\hat{B},\ \hat{C}]$ sẽ có:

$$=[\hat{M}_1\hat{M}_1,\ \hat{M}_1]+[\hat{M}_2\hat{M}_2,\ \hat{M}_1]+[\hat{M}_3\hat{M}_3,\ \hat{M}_1]$$

$$=\hat{M}_1[\hat{M}_1,\hat{M}_1]+[\hat{M}_1\hat{M}_1]\hat{M}_1+\hat{M}_2[\hat{M}_2,\hat{M}_1]+[\hat{M}_2,\hat{M}_1]\hat{M}_2$$
$$+\hat{M}_3[\hat{M}_3,\hat{M}_1]+[\hat{M}_3,\hat{M}_1]\hat{M}_3$$

Sử dụng kết quả đã chứng minh ở bài 1.24 và 1.25 sẽ dẫn tới kết quả:

$$[\hat{M}^2,\hat{M}_1]=-i\hbar\,\hat{M}_2\hat{M}_3-i\hbar\,\hat{M}_3\hat{M}_2+i\hbar\,\hat{M}_3\hat{M}_2+i\hbar\,\hat{M}_2\hat{M}_3$$

Vậy $[\hat{M}^2,\hat{M}_1]=0$

hay viết dưới dạng tổng quát: $[\hat{M}^2,\hat{M}_i]=0$

1.27. Chứng minh các hệ thức giao hoán sau:

a) $[\hat{J}_1,\ \hat{J}_2]=i\hbar\,\hat{J}_3$

b) $[\hat{J}^2,\ \hat{J}_1]=0$

Với $\hat{J}^2=\hat{J}_1^2+\hat{J}_2^2+\hat{J}_3^2$; $\hat{J}=\hat{M}+\hat{S}$

Lời giải.

a) $[\hat{J}_1, \hat{J}_2]=[\hat{M}_1+\hat{S}_1, \hat{J}_2]$. Sử dụng dạng $[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}]$ sẽ có:

$=[\hat{M}_1, \hat{J}_2]+[\hat{S}_1, \hat{J}_2]$ hay

$=[\hat{M}_1, \hat{M}_2+\hat{S}_2]+[\hat{S}_1, \hat{M}_2+\hat{S}_2]$.

Từ dạng $[\hat{A}+\hat{B}, \hat{C}]$ ta cũng có:

$=[\hat{M}_1, \hat{M}_2]+[\hat{M}_1, \hat{S}_2]+[\hat{S}_1, \hat{M}_2]+[\hat{S}_1, \hat{S}_2]$.

$= i\hbar\hat{M}_3 + 0 + 0 + i\hbar\hat{S}_3$

$= i\hbar(\hat{M}_3+\hat{S}_3)=i\hbar\hat{J}_3$

Vậy:
$[\hat{J}_1, \hat{J}_2]=i\hbar\hat{J}_3$
$[\hat{J}_2, \hat{J}_3]=i\hbar\hat{J}_1$
$[\hat{J}_3, \hat{J}_1]=i\hbar\hat{J}_2$

b) Cũng bằng cách sử dụng các dạng móc Lie quen thuộc ta tiến hành khảo sát hệ thức:

$[\hat{J}^2,\hat{J}_1]=[\hat{J}_1^2+\hat{J}_2^2+\hat{J}_3^2, \hat{J}_1]$

$=[\hat{J}_1^2, \hat{J}_1]+[\hat{J}_2^2,\hat{J}_1]+[\hat{J}_3^2,\hat{J}_1]$ hay

$=[\hat{J}_1\hat{J}_1, \hat{J}_1]+[\hat{J}_2\hat{J}_2, \hat{J}_1]+[\hat{J}_3\hat{J}_3, \hat{J}_1]$

Dựa vào dạng $[\hat{A}\ \hat{B}, \hat{C}]$ ta viết:

$=\hat{J}_1[\hat{J}_1,\hat{J}_1]+[\hat{J}_1\hat{J}_1]\hat{J}_1+\hat{J}_2[\hat{J}_2,\hat{J}_1]+[\hat{J}_2,\hat{J}_1]\hat{J}_2+\hat{J}_3[\hat{J}_3,\hat{J}_1]+[\hat{J}_3,\hat{J}_1]\hat{J}_3$

Sử dụng kết quả thu được ở **bài 1.25** ta có:

$=0+0-i\hbar\hat{J}_2\hat{J}_3-i\hbar\hat{J}_3\hat{J}_2+i\hbar\hat{J}_3\hat{J}_2+i\hbar\hat{J}_2\hat{J}_3$

Vậy:
$[\hat{J}^2, \hat{J}_1]=0$
$[\hat{J}^2, \hat{J}_2]=0$
$[\hat{J}^2, \hat{J}_3]=0$

1.28. Hãy chứng minh rằng mômen động lượng thành phần hình chiếu trên trục z và mômen động lượng bình phương tổng đều giao hoán với toán tử Hamilton viết cho nguyên tử hiđro. Từ kết quả thu được hãy cho biết ý nghĩa.

Lời giải.

Từ lí thuyết của cơ học lượng tử ta biết toán tử mômen động hình chiếu có dạng: $\hat{M}_Z=-i\hbar\dfrac{d}{dx}$, nhưng bài toán hiđro được thực hiện trong toạ độ cầu nên:

$$\hat{M}_Z=-i\hbar\frac{d}{d\varphi}$$

Mặt khác, toán tử Hamilton viết cho nguyên tử hiđro:

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\hat{U}$$

Ta loại bỏ $\hat{U}=U$ vì không có biến số φ. Toán tử Laplace ∇^2 trong toạ độ cầu có phần biến số theo r và theo θ, φ. Trong trường hợp này ta chỉ chú ý đến phần có chứa biến số φ, nghĩa là:

$$\nabla^2=\nabla_r^2(r)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

Thực hiện phép giao hoán tử giữa toán tử $\hat{M}_Z$ và $\hat{H}$ như sau:

$[\hat{M}_Z, \hat{H}]f=\hat{M}_Z\hat{H}f-\hat{H}\hat{M}_Zf$. Quả vậy

$$\hat{M}_Z\hat{H}f=-i\hbar\frac{d}{d\varphi}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right]f$$

$$=\frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d}{d\varphi}\left[\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right]f$$

$$=\frac{i\hbar^3}{2m}\cdot\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^3 f}{\partial\varphi^3}$$

$$\hat{H}\hat{M}_Zf=\frac{-i\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)f$$

$$=\frac{i\hbar^3}{2m}\cdot\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^3 f}{\partial\varphi^3}$$

So sánh kết quả thu được ta có:

$$\hat{M}_Z\hat{H}-\hat{H}\hat{M}_Z=0$$

Vậy $\hat{M}_Z$ giao hoán với $\hat{H}$.

Để chứng minh toán tử $\hat{M}^2$ giao hoán với $\hat{H}$ ta thực hiện các bước như sau:

$$\hat{M}=\hat{M}_x^2+\hat{M}_y^2+\hat{M}_Z^2$$

Khi $\hat{M}_x^2$ hoặc $\hat{M}_y^2$ và $\hat{M}_Z^2$ giao hoán với $\hat{H}$ thì có nghĩa $\hat{M}^2$ cũng giao hoán với $\hat{H}$.

Quả vậy: $[\hat{M}_x^2,\hat{H}]=[\hat{M}_x\hat{M}_x,\hat{H}]=\hat{M}_x[\hat{M}_x,\ \hat{H}]+[\hat{M}_x,\hat{H}]\ \hat{M}_x$

Chúng ta vừa chứng minh được giữa $\hat{M}_x$ và $\hat{H}$ là giao hoán với nhau nên $\hat{M}_x^2$ và $\hat{H}$ cũng giao hoán với nhau. Thực vậy:

$$\hat{M}_x[\hat{M}_x,\hat{H}]+[\hat{M}_x,\hat{H}]\hat{M}_x=\ \hat{M}_x[0]+[0]\ \hat{M}_x=0$$

Bằng cách tương tự ta cũng có:

$$[\hat{M}_y^2,\hat{H}]=0 \text{ và } [\hat{M}_Z^2,\ \hat{H}]=0$$

Điều này dẫn đến: $[\hat{M}^2,\hat{H}]=0$.

Như thế toán tử bình phương tổng mômen động lượng và toán tử Hamilton viết cho nguyên tử H ở toạ độ cầu giao hoán với nhau. Khi $\hat{M}_Z$, $\hat{M}^2$, $\hat{H}$ giao hoá với nhau, có nghĩa là giá trị mômen tổng bình phương và mômen hình chiếu động lượng cũng như giá trị năng lượng sẽ đồng thời xác định. Điều này sẽ được vận dụng khi khảo sát nguyên tử hiđro trong trường xuyên tâm.

1.29. Hãy xác định độ bất định về động lượng và tốc độ cho một electron khi nó chuyển động trong một vùng không gian theo một chiều xác định (giả sử theo chiều x của toạ độ) với độ rộng bằng cỡ đường kính của nguyên tử ~ 1 Å.

Lời giải. Theo hệ thức bất định Heisenberg.

$$\Delta_x . \Delta p_x \geq \hbar$$

$$\Delta p_x = \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{1,055.10^{-34} J.s}{1.10^{-10} m} = 1,055.10^{-24} \text{ kg.m.s}^{-1}$$

Ta lại biết: $\Delta p_x = m_e . \Delta v_x$. Từ đó suy ra:

$$\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m_\ell} = \frac{1,055.10^{-24} kg.m.s^{-1}}{9,1.10^{-31} kg} = 11,6.10^5 \text{m.s}^{-1}$$

Từ kết quả thu được rõ ràng tốc độ của electron là xác định được, trái lại giá trị động lượng Δp_x lại bất định. Như thế 2 đại lượng này không đồng thời xác định.

1.30. Hãy tính bước sóng liên kết de Broglie cho các trường hợp sau:

a) Một vật có khối lượng 1,0 g chuyển động với tốc độ 1,0 cm.s^{-1}.

b) Đối với vật thể cũng có khối lượng như thế, nhưng chuyển động với tốc độ 1000 km.s^{-1}.

c) Ở nhiệt độ phòng, một nguyên tử He chuyển động với vận tốc 1000 m.s^{-1}. Cho He=4,003.

Lời giải.

Áp dụng hệ thức de Broglie:

$\lambda = \dfrac{h}{mv}$ ta sẽ thu được các giá trị λ như sau:

a) $$\lambda = \frac{6,62.10^{-34} \text{ J.s}}{1,0.10^{-3} \text{kg}.1,0.10^{-2} \text{ms}^{-1}} = 6,6.10^{-29} \text{ m}$$

b) $$\lambda = \frac{6,62.10^{-34} \text{ J.s}}{1,0.10^{-3} \text{kg}.1,0.10^{5} \text{ms}^{-1}} = 6,6.10^{-36} \text{ m}$$

c) $$\lambda = \frac{6,62.10^{-34} \text{ J.s}}{4,003.1,660^{-27} \text{kg}.1,0.10^{3} \text{ms}^{-1}} = 0,997.10^{-10} \text{ m} \sim 1 \text{ Å}$$

Các kết quả của λ thu được đã chỉ rõ đối với trường hợp a, b bước sóng là quá nhỏ nên hệ thức de Broglie không có ý nghĩa, còn đối với trường hợp c) thì giá λ cỡ kích thước nguyên tử nên biểu thức này có ý nghĩa.

1.31. Dựa vào nguyên lí bất định của Heisenberg hãy cho biết độ biến thiên năng lượng ΔE và thời gian Δt thuộc một hệ lượng tử có đồng thời xác định không ?

Lời giải. Hệ thức bất định Heisenberg $\Delta x.\Delta p_x \geq \hbar$, đã chỉ ra rằng biến thiên của toạ độ Δx và động lượng Δp_x không đồng thời xác định. Để khảo sát 2 đại lượng ΔE và Δt ta xuất phát từ:

$$E=\frac{1}{2}mv^2=\frac{(mv)^2}{2m}=\frac{p^2}{2m} \quad \text{hay}$$

$$dE=\frac{p}{m}dp=vdp \quad \text{do } p=mv.$$

Mặt khác ta lại biết:

$$v=\frac{dx}{dt} \text{ do vậy } dE=\frac{dx}{dt}dp_x \text{ hay } dE\,dt=dx\,dp_x.$$

Sự biến thiên của E và t có thể được biểu diễn bằng:

$$\Delta E\,\Delta t=\Delta x\,\Delta p_x. \text{ Như vậy} \quad \Delta E\,\Delta t \geq \hbar$$

Biểu thức cuối cùng đã chỉ rõ độ biến thiên của năng lượng và thời gian thuộc một hệ lượng tử là không đồng thời xác định.

1.32. Biết ngưỡng quang điện đối với kim loại vonfram (W) có bước sóng λ_0=2300 Å. Hãy xác định bước sóng λ theo Å của ánh sáng tới đập vào bề mặt kim loại W để làm bật electron ra, biết rằng ánh sáng chiếu vào kim loại có năng lượng tối đa bằng 1,5 eV.

Cho $h=6,62.10^{-34}$ J. s; $\quad c=3.10^8$ m.s^{-1}

Lời giải. Áp dụng hệ thức đối với hiệu ứng quang điện ta có:

$$T=E=h(\nu-\nu_0)=hc\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right) \quad \text{hoặc} \quad \frac{1}{\lambda}=\frac{E}{hc}+\frac{1}{\lambda_0}$$

Ở đây $E=1,5\text{ eV}=1,5.\ 1,6.10^{-19}$ J

$\lambda_0=2300$ Å$=23.10^{-8}$ m

Thay các giá trị tương ứng vào biểu thức trên ta có:

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{1,5.1,6.10^{-19}\,J}{6,62.10^{-34}\,J.s.3.10^{8}\,ms^{-1}}+\frac{1}{23.10^{-8}\,m}\ \text{hay}$$

$$=(0,1208.10^{+7}+0,43.10^{7})\ m^{-1}$$

$$=0,5508.10^{7}\ m^{-1}=550,8.10\ m^{-1}$$

$$\lambda=\frac{1}{550,8.10^{10}}\ m=1,8155.10^{-13}\ m=1815,5.10^{-10}\ m$$

Vậy: $\lambda=1815,5\,\text{Å}$

1.33. Người ta biết năng lượng cần để ion hoá một nguyên tử là $3,44.10^{-18}$ J. Sự hấp thụ photon có bước sóng λ chưa biết đã làm ion hoá nguyên tử và bật ra một electron với tốc độ $1,03.10^{6}.m.s^{-1}$. Hãy xác định bước sóng λ của bức xạ tia tới.

Lời giải. Theo biểu thức xác định được đối với hiệu ứng quang điện có dạng:

$$E=h\nu=h\nu_0+\frac{mv^2}{2}$$

$I=h\nu_0$ chính là năng lượng ion hoá làm bứt eletron ra khỏi nguyên tử. Như vậy ta viết:

$$\frac{1}{2}mv^2=h\nu-I=\frac{hc}{\lambda}-I \qquad \text{hay}$$

$$\lambda=\frac{hc}{I+\frac{1}{2}mv^2}$$

Thay các giá trị tương ứng ta có:

$$\lambda=\frac{6,62.10^{-34}\,J.s\,.\,3.10^{8}\,m.s^{-1}}{3,44.10^{-18}\,J+\frac{1}{2}\,9,1.10^{-31}\,kg(1,03.10^{6})^{2}\,m^{2}s^{-2}}$$

$$=5,06.10^{-8}\ m=506.10^{-10}\ m$$

Vậy: $\lambda=506\ \text{Å}$

1.34. Hãy tính năng lượng (theo J) cho một photon và năng lượng (theo kJ/mol) cho một photon bức xạ ứng với bước sóng.

a) 600 nm (đỏ);

b) 550 nm (vàng);
c) 400 nm (xanh);
d) 200 nm (tím)
e) 1,5 Å (tia X)
f) 1 cm (vi sóng)

Lời giải. Theo hệ thức Planck ta có:

$$E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$$

và $$E\text{ (cho 1 mol)}=N_A\, E=\frac{N_A hc}{\lambda}$$

$hc=6,62.10^{-34}$ J.s. 3. 10^{8} m.s^{-1}=1,986.10^{-25} J.m

N_A hc=6,02.10^{23} mol^{1-}. 1,986.10^{-25} Jm=0,1196.J.mmol^{1-}

Vậy: $$E=\frac{1,986\,.10^{-25}\text{ Jm}}{\lambda};$$

$$E\text{ (mol)}=\frac{0,1196\text{ Jmmol}^{-1}}{\lambda}$$

Các giá trị E và E (mol) thu được ở bảng sau:

N⁰	λ (m)	E (J)	E (kJ.mol^{-1})
a	600.10^{-9}	3,31.10^{-19}	199,0
b	550.10^{-9}	3,61.10^{-19}	218,0
c	400.10^{-9}	4,97.10^{-19}	299,0
d	200.10^{-9}	9,93.10^{-19}	598,0
e	1,5.10^{-10}	1,32.10^{-15}	7,98.10^{6}
f	1.10^{-2}	1,99.10^{-23}	0,012

1.35. Một đèn natri phát ra ánh sáng vàng ứng với bước sóng bằng 550 nm. Hỏi liệu có bao nhiêu photon sẽ phát ra trong một giây nếu công suất của đèn lần lượt bằng:
a) 1,0 W
b) 100 W

Lời giải

Ta biết rằng công suất chính là năng lượng trong một đơn vị thời gian. Theo đơn vị SI thì:

$$W=\frac{kg\,m^2s^{-2}}{s}=\frac{J}{s}=J.s^{-1}$$

Theo Planck: $E=h\nu$

Số photon N phát ra trong một giây sẽ là:

$p=N.\,h\,\nu$. Từ đó N sẽ là:

$$N=\frac{p}{h\nu}=\frac{p\lambda}{hc}=\frac{Js^{-1}m}{Js.ms^{-1}}=s^{-1}$$

Kết quả thu được sau khi thay số vào sẽ là:

$$N=\frac{p.\lambda}{6,62.10^{-34}.3.10^{8}}=5,035.10^{24}.\,p.\,\lambda$$

a) Với $p=1,0$ W$=1$ J.s^{-1} ; $\lambda=550$ nm$=550.10^{-9}$ m

$N=5,035.10^{24}.\,1.\,550.10^{-9}=2,77.10^{18}$ s^{-1}

b) Với $p=100$ W$=100$ J.s^{-1} ; $\lambda=550.10^{-9}$ m

$N=5,035.10^{24}.\,10^{2}.\,550.10^{-9}=2,77.10^{20}$ s^{-1}

Kết quả thu được chỉ rõ ứng với công suất bóng đèn 1 W phát ra ánh sáng có bước sóng bằng 550 nm thì sẽ có số photon phát ra là $2,77.10^{18}$ hạt trong 1 giây. Đối với công suất là 100 W thì số hạt là $2,77.10^{20}$ trong 1 giây.

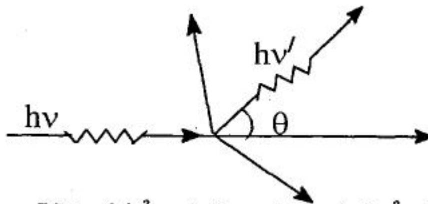
1.36. Người ta đo được bước sóng khuếch tán $\lambda'=0,22$ Å theo hướng làm thành một góc 45^{o}C với phương của chùm tia X đập vào nguyên tử thí nghiệm. Hỏi bước sóng λ theo Å của chùm tia X trong trường hợp này bằng bao nhiêu ?

Lời giải

Theo đầu bài thì đó là thí nghiệm minh hoạ cho hiệu ứng Compton.

Với hiệu ứng Compton người ta đã chứng minh được biểu thức như sau:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1-\cos\theta) = 2\frac{h}{mc}\sin^2\frac{\theta}{2}$$



λ' là bước sóng khuếch tán

λ là bước sóng của chùm tia X chiếu tới.

Vậy biểu thức trên có thể viết:

$$\lambda = \lambda' - \frac{h}{mc}\,2\sin^2\frac{\theta}{2}$$

Với $\lambda' = 0{,}22$ Å $= 0{,}22.10^{-10}$ m;

$\theta = 45^\circ$

$$\frac{h}{mc} = \frac{6{,}62.10^{-34}\ \text{J.s}}{9{,}1.10^{-31}\ \text{kg}\ .\ 3.10^{8}\ \text{ms}^{-1}} = 2{,}425.10^{-12}\text{m}$$

Thay các giá trị bằng số vào biểu thức trên ta có:

$$\lambda = 0{,}22.10^{-10}\ \text{m} - 2.2{,}425.10^{-12}\ \text{m}\ \sin^2\frac{45}{2}$$

$$= 0{,}216.10^{-10}\ \text{m}$$

Vậy: $\lambda = 0{,}216$ Å

1.37. Cho biết một eletron chuyển động trong một trường với hiệu điện thế U=1000 volt. Hãy xác định bước sóng liên kết de Broglie λ (Å) là bao nhiêu ?

Lời giải.

Khi electron chuyển động trong điện trường ta có thể biểu diễn dưới dạng biểu thức sau:

$E = q.U$ và

$T = E = \frac{1}{2}mv^2$ hay

$\frac{1}{2}mv^2 = q.U$ hoặc

$$v^2 = \frac{2qU}{m}$$

Sóng liên kết de Broglie là:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2mqU)^{1/2}}$$

Ở đây: $qU=1,6.10^{-19}.1000$ J.

Thay số vào biểu thức ta được:

$$\lambda = \frac{6,62.10^{-34}\,J.s}{(2.9,1.10^{-31}\,kg.1,6.10^{-19}.10^{3}\,J)^{1/2}}$$

$$= 3,88.10^{-11}\,m = 0,388.10^{-10}\,m$$

Vậy: $\lambda = 0,388$ Å

C. BÀI TẬP TỰ GIẢI

1.38. Hãy chứng minh các hệ thức giao hoán sau đây:

a) $[\hat{M}_1; \hat{p}_2] = i\hbar\hat{P}_3$

b) $[\hat{S}_1, \hat{S}_2] = i\hbar\hat{S}_3$

Từ các kết quả thu được hãy cho biết nhận xét.

1.39. Khảo sát tính chất sóng cho 2 loại vật thể với các thông số sau đây:

a) Tính độ dài bước sóng theo m cho một proton với khối lượng bằng $1,67.10^{-24}$g, khi chuyển động có động năng bằng 1000 eV.

b) Cũng câu hỏi này áp dụng cho một chiếc xe tải nặng 1 tấn chuyển động với tốc độ 100 km/giờ.

Từ các giá trị λ tìm được hay rút ra các kết luận cần thiết.

Đ.S. a) λ (proton)$=9,1.10^{-13}$ m có ý nghiã

b) λ (xe)$=2,38.10^{-38}$ m không có ý nghĩa

1.40. Hãy cho biết những hàm cho dưới đây thì hàm nào là hàm riêng của toán tử $\frac{d^2}{dx^2}$?

a) e^{ikx}; b) cos kx; c) k

d) kx; e) $e^{-a\alpha}$

Đ.S. a); b); c) và d) là hàm riêng

e) không phải là hàm riêng.

1.41. Tính giá trị trung bình của động năng cho một vi hạt khi chuyển động được mô tả bằng một hàm sóng ψ có dạng:

$$\psi=(\cos\chi)\,e^{ikx}+(\sin\chi)\,e^{-ikx}$$

Với χ là tham số.

Đ.S. $\langle T \rangle = \dfrac{k^2\hbar^2}{2m}$

1.42. Người ta dùng đèn He chiếu một chùm bức xạ tử ngoại với bước sóng λ=58,4 nm lên một mẫu kripton thì thấy chùm electron bật ra khỏi kripton và chuyển động với tốc độ $v=1,59.10^6$ $m.s^{-1}$. Hãy xác định thế ion hoá của kripton.

Cho $h=6,62.10^{-34}$.J.s; $m=9,1.10^{-31}$ kg

ĐS. $I=2,25.10^{-18}=14,0$ eV

1.43. Để làm bứt electron ra khỏi bề mặt kim loại xesi (Cs) người ta phải tiêu tốn một công bằng 2,64 eV. Hãy xác định động năng và tốc độ của electron bật ra khi chiếu sáng vào Cs có bước sóng lần lượt là:

a) 700 nm

b) 300 nm

ĐS. a) electron không bị bật ra.
b) $T=3,19.10^{-19}$ J
$v=837$ $km.s^{-1}$

1.44. a) Hãy xác định độ bất định nhỏ nhất về tốc độ của một quả bóng có khối lượng bằng 500 gam, biết rằng nó ở một vị trí nào đó trong không gian có một khoảng là 1 μm trên một dụng cụ để chơi bóng.

b) Một viên đạn có khối lượng là 5gam được bắn đi với tốc độ vào khoảng 35.000001 và 35.000000 $m.s^{-1}$. Hãy xác định độ bất định nhỏ nhất về vị trí của viên đạn này.

ĐS. a) $\Delta v_x=0,55.10^{-28}$ $m.s^{-1}$

b) $\Delta q_x=0,5.10^{-27}$ m

1.45. Hãy chứng minh rằng nếu b là trị riêng của toán tử $\hat{B}$ thì b^n cũng là trị riêng của toán tử $\hat{B}$.

1.46. Hãy xác định các hàm sau đây thì hàm nào sẽ là hàm riêng của toán tử nghịch đảo $\hat{I}$ (toán tử này có tác dụng đổi dấu toạ độ $x \to -x$) cho các trường hợp sau:

a) x^3-kx b) $\cos kx$

c) x^2+3x-1

ĐS. a) f(x) là hàm riêng ứng với trị riêng là -1

b) f(x) là hàm riêng ứng với trị riêng là+1

c) f(x) không là hàm riêng

1.47. Cho toán tử $\hat{x}=x$; toán tử $\hat{u}=\frac{d}{dx}$ và hàm số $f(x)=e^{-x^2}$. Hãy thực hiện phép giao hoán tử $[\hat{x}, \hat{u}]$. Từ kết quả thu được cho biết nhận xét.

Hướng dẫn. Thực hiện phép $\hat{x}\,\hat{u}$ và $\hat{u}\,\hat{x}$.

1.48. Hàm số $f(x)=7.e^{-3x}$ được coi là hàm riêng của toán tử $\hat{u}=\frac{d}{dx}$. Hãy tìm trị riêng trong trường hợp này.

ĐS. -3

1.49. Hỏi hàm số $f(x)=7.e^{-3x^2}$ có phải là hàm riêng của toán tử $\hat{u}=\frac{d}{dx}$ không ?.

ĐS. Không phải

1.50. Hãy thực hiện phép giao hoán tử với hàm f(x) cho các trường hợp sau:

a) $[\hat{h},\hat{A}]\,f$ biết $\hat{h}=x^2-\frac{d^2}{dx^2}$; $\hat{A}=x-\frac{d}{dx}$

b) $[\hat{h},\hat{A}]\,f$ biết $\hat{h}=x^2-\frac{d^2}{dx^2}$; $\hat{B}=x+\frac{d}{dx}$

ĐS. a) $2\hat{A}$

b) $-2\hat{B}$

1.51. Cho biết toán tử $\hat{h}=x^2-\frac{d^2}{dx^2}$ hãy chứng minh hàm số $f(x)=e^{-x^2/2}$ là hàm riêng của toán tử $\hat{h}$ đã cho và cho biết trị riêng tương ứng bằng bao nhiêu.

ĐS. f(x) là hàm riêng

+1 là trị riêng

1.52. Hãy chứng minh hàm $\psi(x)=8.e^{4x}$ là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$. Cho biết trị riêng thu được bằng bao nhiêu?

ĐS. $\psi(x)$ là hàm riêng

Trị riêng là 4

Chương 2

MỘT SỐ HỆ LƯỢNG TỬ HOÁ HỌC ĐIỂN HÌNH

Sự áp dụng cơ học lượng tử để khảo sát cấu tạo nguyên tử được xem như minh chứng cho tính đúng đắn của lí thuyết lượng tử. Trong chương này chúng ta đề cập tới một số hệ lượng tử hoá học quan trọng có liên quan đến cấu trúc nguyên tử (Hệ quay tử cứng nhắc và dao động tử điều hoà được chuyển xuống chương phổ phân tử).

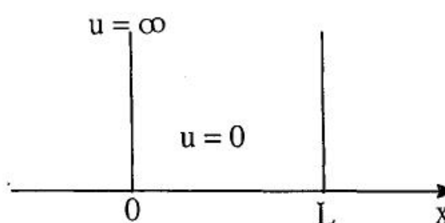
A. TÓM TẮT LÝ THUYẾT

I. SỰ CHUYỂN ĐỘNG ELECTRON TRONG GIẾNG THẾ

1. Electron chuyển động trong giếng thế theo phương x (hình dưới).

Phương trình Schrödinger trong trường hợp này có dạng:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}E\psi=0$$



Giải phương trình vi phân ta có:

– Hàm sóng $\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin n\frac{\pi}{L}x$

– Năng lượng $E_n=n^2\frac{h^2}{8mL^2}$;

n=1, 2, 3... số lượng tử chính;

h-hằng số Planck;

m-khối lượng electron;

L-chiều rộng giếng thế.

2. Một cách hoàn toàn tương tự ta mở rộng cho giếng thế 3 chiều. Kết quả là:

-Hàm sóng: $\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z)=\psi_{n_x}(x)\ \psi_{n_y}(y)\ \psi_{n_z}(z)$

Với $\psi_{n_x}(x)=\sqrt{\dfrac{2}{L_x}}\ \sin n_x \dfrac{\pi}{L_x}\ x$

$$\psi_{n_y}(y)=\sqrt{\frac{2}{L_y}}\ \sin n_y \frac{\pi}{L_y}\ y$$

$$\psi_{n_z}(z)=\sqrt{\frac{2}{L_z}}\ \sin n_z \frac{\pi}{L_z}\ z$$

-Năng lượng $E=E_{n_x}+E_{n_y}+E_{n_z}=\dfrac{h^2}{8m}\left[\dfrac{n_x^2}{L_{n_x}^2}+\dfrac{n_y^2}{L_{n_y}^2}+\dfrac{n_Z^2}{L_{n_Z}^2}\right]$

II. ELECTRON CHUYỂN ĐỘNG TRONG TRƯỜNG XUYÊN TÂM HAY BÀI TOÁN NGUYÊN TỬ HIĐRO

1. Quan hệ giữa tọa độ Descartes và toạ độ cầu

$z=r\cos\theta$

$x=r\sin\theta\cos\varphi$

$y=r\sin\theta\sin\varphi$

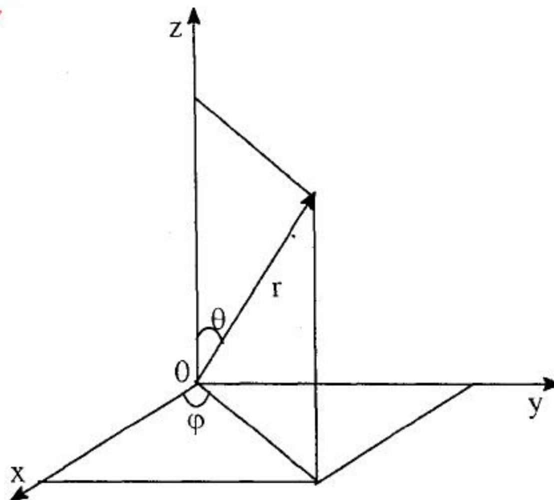
$r^2=x^2+y^2+z^2$

$d\tau=r^2dr\sin\theta\ d\theta\ d\varphi$

Với: $0\le r<\infty$;

$0\le\theta\le\pi$;

$0\le\varphi\le2\pi$



2. Dạng phương trình Schrödinger là

$$\hat{H}\psi(r,\theta,\varphi)=E\psi(r,\theta,\varphi)$$

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\ Y(\theta,\varphi)$$

Với $\hat{H}=-\frac{h^2}{2m}\left(\nabla_r^2+\frac{1}{r^2}\Lambda\right)+U$

Với $\nabla_r^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)$

$$\Lambda=\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

Sau khi thay các giá trị tương ứng và thực hiện một số phép biến đổi ta thu được 2 phương trình.

– Phương trình góc: $\hat{M}^2\,Y(\theta,\varphi)=\lambda\,\hbar^2\,Y(\theta,\varphi)$

– Phương trình bán kính: $\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+r^2\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)R=\lambda R$

Ở đây toán tử mômen động lượng có dạng:

$$\hat{M}_Z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi};\ \hat{M}^2=-\hbar^2\Lambda$$

Các hệ thức giao hoán tử là:

$$[\hat{M}_Z,\hat{M}^2]=0;[\hat{M}_Z,\hat{H}]=0;[\hat{M}^2,\hat{H}]=0$$

Giải phương trình góc và bán kính ta thu được các nghiệm sau:

a) Năng lượng: $E_n=-\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2}k^2=-13{,}6\,\frac{Z^2}{n^2}$ [eV]

b) Hàm sóng: $\underbrace{\psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi)}_{\text{hàm AO}}=\underbrace{R_{n,\ell}(r)}_{\text{hàm bán kính}}\cdot\underbrace{Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)}_{\text{hàm góc}}$

n: 1, 2, 3,... n số lượng tử chính

ℓ: 0, 1, 2, 3,... n-1 số lượng tử phụ

m_ℓ: 0, ±1, ±2,... ± ℓ số lượng tử từ

$k=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}=9.10^9\,\frac{J.m}{C^2}$ là hệ số tỉ lệ trong tương tác tĩnh điện.

Các giá trị của hàm R(x), hàm Y(θ, φ) được ghi thành bảng tại phần phụ lục.

c) Hàm toàn phần:

$$\underbrace{\Psi_{n,\ell,m_\ell,m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)}_{\text{hàm toàn phần}} = \underbrace{\psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta, \varphi)}_{\text{hàm AO}} \cdot \underbrace{\chi(\sigma)}_{\text{hàm spin}}$$

$m_S=\pm\frac{1}{2}$ Số lượng tử spin

d. Các giá trị mômen động lượng:

-Mômen động lượng: $M=\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$

-Mômen động lượng hình chiếu: $M_Z=m_\ell\,\hbar$

-Mômen động lượng spin: $M_S=\sqrt{s(s+1)}\hbar$

-Mômen động lượng toàn phần: $M_{t,p}=\sqrt{J(J+1)}\hbar$

Với: $J=\ell+s$ gọi là số lượng tử nội

e. Phổ phát xạ nguyên tử của hiđro.

$$\frac{1}{\lambda}=\tilde{\nu}=R_H\left(\frac{1}{n_t^2}-\frac{1}{n_c^2}\right);$$

R_H-hằng số Rydberg

3. Mật độ xác suất tìm thấy vi hạt theo r và θ, φ

a) Theo lí thuyết xác suất. Xác suất có mặt của electron được xác định bằng biểu thức:

$$dp=|\psi|^2d\tau.\ \text{Với} \int\!\!\int\psi^2\,d\tau=1$$

Trong thực tế tính toán người ta thường xác định mật độ xác suất có mặt của electron ở một điểm M nào đó trong không gian, tại thời điểm t, trong một đơn vị thể tích dτ và được tách riêng thành 2 phần độc lập.

b) Mật độ xác suất theo bán kính.

$$D(r)=\frac{dp(r)}{dr}=|R|^2\,r^2$$

Xác suất theo r là: $dp(r)=R^*Rr^2\,dr$

Với điều kiện chuẩn hoá $\int_0^\infty R^* R\, r^2\, dr = 1$

Cũng như R(r), mật độ xác suất D(r) chỉ phụ thuộc vào n và ℓ.

c) Mật độ xác suất theo góc.

Đây là sự phân bố mật độ xác suất trong trường xuyên tâm theo một hướng cho trước được xác định bởi góc θ, φ.

$$dp(\theta, \varphi) = Y^* Y \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = Y^* Y\, d\Omega$$

$$\frac{dp(\theta, \varphi)}{d\Omega} = D(\theta, \varphi) = Y^* Y = |Y|^2$$

Với điều kiện chuẩn hoá $\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} Y^* Y \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = 1$

Hàm $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$ chỉ phụ thuộc vào các số lượng tử ℓ và m_ℓ, độc lập với số lượng tử chính n.

d) Hàm toàn phần-hàm spin-obitan (ASO)

Khi chú ý đến sự hiệu chỉnh khối lượng m của hệ vi mô theo thuyết tương đối của Einstein trong quá trình giải phương trình Schrödinger, ta thấy xuất hiện số lượng tử spin với giá trị $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Như vậy hàm spin-obitan là:

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell,m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = R_{n,\ell}(x) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi) \cdot \chi_{m_s}(\sigma)$$

Hàm toàn phần / Hàm spin-obitan — hàm bán kính, hàm góc (hàm AO) — hàm spin

4. Lí thuyết lượng tử áp dụng cho hệ nguyên tử nhiều electron

Về nguyên tắc, cũng tương tự như trường hợp đối với hệ một electron, nhưng phức tạp về mặt toán học nên người ta phải sử dụng phương pháp gần đúng.

Đối với nguyên tử nhiều electron, người ta giả thiết là mỗi electron chuyển động độc lập với các electron trong một trường trung bình đối xứng cầu tạo bởi hạt nhân nguyên tử và các electron còn lại. Đó là trường tự hợp (SCF-Self Consistent Field).

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Với $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ khi bỏ qua tương tác đẩy giữa các electron thì toán tử Hamilton có dạng:

$$\hat{H}_0 = \frac{-\hbar^2}{2m}\sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Ze^2}{r_i} \text{ với } \hat{H}_0 = \sum h_i;$$

h_i là toán tử Hamilton cho từng electron độc lập. Giải bài toán này dẫn tới giá trị năng lượng của hệ là:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \ldots E_N$$

Hàm sóng chung mô tả trạng thái cho toán lớp vỏ là:

$$\psi = \psi_1 \ \psi_2 \ \psi_3 \ldots \psi_N$$

Theo nguyên lí bất định Heisenberg người ta không thể vẽ quĩ đạo từng electron trong hệ. Về nguyên tắc chúng ta không thể phân biệt được các hạt trong hệ.

Hàm sóng toàn phần của hệ lượng tử phải là hàm phản đối xứng. Biểu diễn điều này tốt nhất là dưới dạng định thức Slater.

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{P_1}(\xi_1) & \Psi_{P_1}(\xi_2) \ldots & \Psi_{P_1}(\xi_N) \\ \Psi_{P_2}(\xi_1) & \Psi_{P_2}(\xi_2) \ldots & \Psi_{P_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_{P_N}(\xi_1) & \Psi_{P_N}(\xi_2) \ldots & \Psi_{P_N}(\xi_N) \end{vmatrix}$$

ξ_N-toạ độ khái quát bao gồm cả toạ độ không gian và spin.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$-hệ số chuẩn hoá của hàm sóng.

Ví dụ hệ có 2 electron thì hàm $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ là:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi(1)\,\alpha(1) & \psi(1)\,\beta(1) \\ \psi(2)\,\alpha(2) & \psi(2)\,\beta(2) \end{vmatrix}$$

Hay $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)]\,\psi(1)\,\psi(2)$

Với hàm spin α ứng với $m_s=+\frac{1}{2}$ và β khi $m_S=-\frac{1}{2}$; ψ là hàm obitan

5. Cấu hình electron. Số hạng nguyên tử

Thiết lập cấu hình electron của nguyên tử nhiều electron theo các nguyên lí sau: (nguyên lí Pauli, nguyên lí vững bền, qui tắc Hund) đã được trình bày ở phần cấu tạo chất đại cương.

Số hạng nguyên tử. Đối với nguyên tử nhiều electron xuất hiện nhiều tương tác phức tạp, như tương tác đẩy giữa các electron. Russell-Saunders đã lập thành sơ đồ lắp ghép nhằm xác định các trạng thái khả dĩ để giải thích các vạch phổ phát xạ.

-Mômen động lượng obitan tổng của nguyên tử hay ion.

$$\vec{L}=\sum_i \vec{\ell}_i$$

$\vec{\ell}$-momen động lượng obitan của electron i:

$$|\vec{L}|=\sqrt{L(L+1)}\,\hbar$$

$$L=\sum l_i;\ \sum l_i-1;\ \sum l_i-2 \ldots$$

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Trạng thái	S	P	D	F	G	H	I	K	L

-Mômen spin tổng của nguyên tử hay ion:

$$\vec{S}=\sum_i \vec{s}_i$$

$\vec{s}_i$- mômen động lượng spin của electron i:

$$|\vec{S}|=\sqrt{S(S+1)}\,\hbar$$

$$S=\frac{N}{2};\quad \frac{N}{2}-1;\quad \frac{N}{2}-2\ldots$$

-Hình chiếu của mômen động lượng obitan tổng trên trục z.

$$L_Z=M\hbar \text{ với } M_L=\sum_i m_{\ell_i}$$

M_L-số lượng tử tổng của nguyên tử;

m_{ℓ_i}-số lượng tử từ của electron i

$$M_L=L;\ L-1;\ L-2\ldots$$

-Momen động lượng spin tổng hình chiếu theo một phương:

$$S_Z = M_S \hbar \quad \text{với} \quad M_S = \sum m_{s_i}$$

M_S - số lượng tử spin tổng của toàn nguyên tử;

m_{s_i} - số lượng tử spin của electron i

$$M_S = S;\ S-1;\ S-2...$$

-Momen toàn phần $\vec{J}$ của toàn nguyên tử

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar$$

J-Số lượng tử nội của nguyên tử hay ion.

Hình chiếu của $\vec{J}$ trên trục z được xác định bằng hệ thức:

$$J_Z = M_J \hbar$$

Với M_J giá trị số lượng tử nội nhận 2J+1 giá trị từ-J đến+J.

Số hạng nguyên tử X là nhóm những trạng thái có cùng L và S và được kí hiệu:

$$^{2S+1}X_J$$

(2S+1)-Độ bội spin của nguyên tử.

J=|L-S| khi cấu hình electron ≤ một nửa số electron thuộc cấu hình electron của nguyên tử khảo cứu. Ngược lại, khi J=|L+S| nếu cấu hình electron > một nửa số electron có mặt của AO đang xét.

B. BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

2.1. Giả thiết một hộp thế một chiều với độ rộng a = 10 nm có một vi hạt chuyển động được mô tả bằng hàm sóng.

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x \quad \text{với } n = 1$$

Hãy xác định xác suất tìm thấy vi hạt cho các trường hợp sau đây:

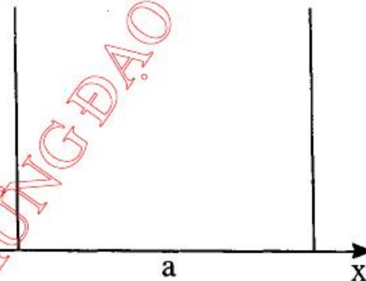
a) Giữa x = 4,95 nm và 5,05 nm

b) Giữa x = 1,95 nm và 2,05 nm

c) Giữa x = 9,90 nm và 10,00 nm

d) Ở chính giữa a

e) x ở 1/3 a



Lời giải. Xác suất p là:

$$P(c, d) = \int_c^d \psi^2 dx = \frac{2}{a}\int_c^d \sin^2 \frac{\pi}{a} x\, dx$$

$$= \frac{2}{a}\int_c^d \frac{1}{2}\left(1 - \cos\frac{2\pi}{a}x\right) dx$$

$$= \frac{1}{a}\left[\left(x - \frac{a}{2\pi}\sin\frac{2\pi}{a}x\right)\right]_c^d$$

$$= \frac{d-c}{a} - \frac{1}{2\pi}\left(\sin\frac{2\pi}{a}d - \sin\frac{2\pi}{a}c\right)$$

$$\text{a) } P(4,95;\, 5,05) = \frac{0,10}{10} - \frac{1}{2\pi}\left(\sin\frac{2\pi\,.\,5,05}{10} - \sin\frac{2\pi\,.\,4,95}{10}\right)$$

$$= 0,010 - \frac{1}{2\pi}\,(-0,03141 - 0,03141)$$

$$= 0,02$$

b) $P(1,95; 2,05) = \frac{0,10}{10} - \frac{1}{2\pi}\left(\sin\frac{2\pi}{10}2,05 - \sin\frac{2\pi}{10}1,95\right)$
$= 0,007$

Một cách tương tự ta cũng thu được giá trị P:

c) $P(9,90; 10) = 6,56.10^{-6}$

d) $P(5,00; 10) = 0,5$

e) $P\left(\frac{1}{3}a; \frac{2}{3}a\right) = \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi}\left(\sin\frac{2\pi}{a}.\frac{2}{3}a - \sin\frac{2\pi}{a}.\frac{1}{3}a\right)$

Sau khi biến đổi và khai triển ta thu được: P = 0,61

2.2. Cho hàm thử $\psi = x(a-x)$ để mô tả sự chuyển động của vi hạt trong giếng thế một chiều với kích thước giếng là a.

a) Hãy chứng minh rằng hàm thử ψ thoả mãn điều kiện biên của bài toán.

b) Áp dụng phương pháp biến phân, xác định năng lượng E ở trạng thái cơ bản ứng với điều kiện biên.

c) So sánh kết quả thu được ở câu b) với kết quả thực là

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} \text{ với } n = 1.$$

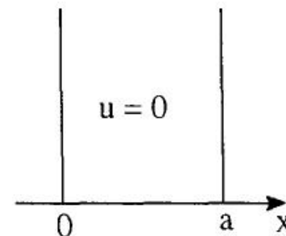
Lời giải.

a) Hàm thử $\psi = x(a-x)$

Ở điều kiện biên:

$x = 0 \rightarrow \psi(0) = 0(a-0) = 0$

$x = a \rightarrow \psi(a) = a(a-a) = 0$



Như vậy hàm thử ψ đã thoả mãn điều kiện biên của bài toán.

b) Theo nguyên lí biến phân ta có:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int_0^a x(a-x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)x(a-x)dx}{\int_0^a x(a-x)x(a-x)dx}$$

Ta lần lượt khai triển biểu thức này.

Tử số: $$\int_0^a x(a\text{-}x)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)x(a\text{-}x)\,dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a x(a\text{-}x)\,\frac{d^2}{dx^2}(a\text{-}x)x\,dx$$

Lấy đạo hàm $\frac{d^2}{dx^2}(ax\text{-}x^2)$ =-2 rồi thay vào biểu thức trên ta có:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^a (ax\text{-}x^2)(-2)\,dx = +\frac{\hbar^2}{m}\int_0^a (ax\text{-}x^2)\,dx$$

$$= +\frac{\hbar^2}{m}\left[\frac{ax^2}{2}-\frac{x^3}{3}\right]_0^a$$

$$= +\frac{\hbar^2 a^3}{6m} = \frac{h^2a^3}{24\pi^2 m} \qquad (1)$$

Mẫu số: $$\int_0^a (ax\text{-}x^2)^2\,dx = \int_0^a (a^2x^2\text{-}x^4\text{-}2ax^3)\,dx = \frac{a^5}{30} \qquad (2)$$

Kết hợp (1) và (2) dẫn đến $$E = \frac{h^2a^3}{24\pi^2 m}.\frac{30}{a^5} = \frac{5h^2}{4\pi^2 ma^2} \qquad (3)$$

c) So sánh giữa việc dùng hàm thử với giá trị:

$E = \frac{5h^2}{4\pi^2 ma^2}$ và hàm thực có $E(t) = \frac{h^2}{8ma^2}$, ta có:

$$\frac{E - E(t)}{E(t)}.100 = \frac{10-\pi^2}{\pi^2}.100 = 1{,}32\ \%$$

Như vậy sai số thu được khoảng 1,3%.

2.3. Chứng minh giá trị trung bình của động lượng thành phần p_x bằng không khi electron chuyển động trong giếng thế một chiều với $0 < x < a$

Cho $\hat{p}_x = -i\,\hbar\,\frac{d}{dx}$; $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\sin n\,\frac{\pi}{a}\,x$

Lời giải. Áp dụng biểu thức cho giá trị trung bình ta có:

$\langle p_x \rangle = \int \psi_x^* \hat{p}_x \psi_x dx$ vì hàm $\psi(x)$ đã chuẩn hoá. Thực hiện phép khai triển sẽ có:

$$\langle p_x \rangle = -i\hbar \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin n\frac{\pi}{a}x \frac{d}{dx}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin n\frac{\pi}{a}x\right)dx$$

$$= -i\hbar \frac{2n\pi}{a^2}.\frac{1}{2}\int_0^a 2\sin n\frac{\pi}{a}x \cos n\frac{\pi}{a}x\, dx$$

$$= -i\hbar \frac{n\pi}{a^2}\int_0^a \sin 2\frac{n\pi}{a}x\, dx \qquad \text{hay}$$

$$= -i\hbar \frac{2n^2\pi^2}{a^3}\left[-\cos\frac{2n\pi}{a}x\right]_0^a$$

$$= -i\hbar \frac{2n^2\pi^2}{a^3}[1-1] = 0$$

Đó là điều chúng ta cần chứng minh.

2.4. a) Hãy viết phương trình Schrödinger đầy đủ ở dạng khai triển cho trường hợp electron chuyển động tự do trong giếng thế một chiều với chiều dài giếng là a.

b) Tính giá trị trung bình của mômen động lượng hình chiếu bình phương $\hat{P}_x^2$ ứng với n = 1.

Lời giải.

a) Ta biết phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng có dạng:

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi = 0$$

Khi electron chuyển động tự do trong giếng thế thì U = 0.

Vậy: $$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$$

Giải phương trình này (xem giáo trình Cơ sở hoá lượng tử), ta tìm được:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{n\pi}{a}\,x$$

b) Khi $n = 1 \longrightarrow \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{\pi}{a}\,x.$

Mặt khác: $\hat{p}_x = -i\hbar\,\frac{d}{dx}$ và $\hat{P}_x^2 = -\hbar^2\,\frac{d^2}{dx^2}$

Theo tiên đề 2 cơ học lượng tử ta có:

$$\langle\ p^2\ \rangle = -\hbar^2\int_0^a \psi_1(x)\frac{d^2}{dx^2}\psi_n(x)\,dx$$

$$= -\hbar^2\int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{\pi}{a}x\frac{d^2}{dx^2}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi}{a}x\right)dx$$

$$= -\frac{2}{a}\,\hbar^2\int_0^a \sin\frac{\pi}{a}\,x\frac{d^2}{dx^2}\left(\sin\frac{\pi}{a}x\right)dx$$

$$= \frac{2\pi^2\hbar^2}{a^3}\int_0^a \sin^2\frac{\pi}{a}x\,dx$$

Áp dụng dạng $\int \sin^2 x = \frac{x}{2} - \frac{1}{4}\sin 2x$, ta có:

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{a^3}\left[\left(\frac{x}{2} - \frac{1}{4}\sin 2\frac{\pi}{a}x\right)\right]_0^a = \frac{2\pi^2\hbar^2}{a^3}\cdot\frac{a}{2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{a^2}$$

2.5. Hãy cho biết ứng với những giá trị nào khi electron chuyển động trong giếng thế một chiều với độ dài là a ở trạng thái n = 3 sẽ đạt được giá trị mật độ xác suất có mặt cực đại và cực tiểu.

Cho $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{n\pi}{a}\,x$

Lời giải. Ứng với n = 3 $\longrightarrow$ $\psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \sin\frac{3\pi}{a}\ x$

Mật độ xác suất có mặt của electron trong giếng là:

$$D(x) = \frac{dp(x)}{dx} = |\psi_3(x)|^2 = \frac{2}{a}\ \sin^2\left(\frac{3\pi}{a}x\right)$$

$$\sim \sin^2\left(\frac{3\pi}{a}x\right)$$

Muốn tìm giá trị D(x)max và min ta phải thực hiện: $\frac{dD(x)}{dx} = 0$.

Vậy

$$\frac{dD(x)}{dx} = \left[\sin^2\left(\frac{3\pi}{a}x\right)\right]' = \frac{3\pi}{a}\ 2\sin\frac{3\pi}{a}x\cos\frac{3\pi}{a}x$$

$$= \frac{3\pi}{a}\ \sin2\frac{3\pi}{a}x \sim \sin\left(\frac{6\pi}{a}x\right) = 0$$

Ta xét: $\sin\frac{6\pi}{a}x = 0 = \sin n'\pi \longrightarrow \frac{6\pi}{a}x = n'\pi \longrightarrow x = \frac{n'a}{6}$

Với $n' \leq 6$ do đó n' nhận các giá trị 0, 1, 2,... 6

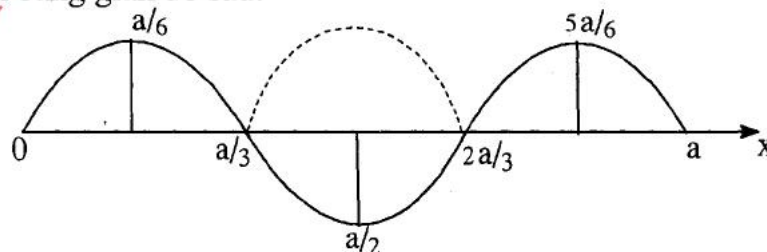
+Với

n'	0	2	4	6
x(min)	0	$\frac{a}{3}$	$\frac{2a}{3}$	a

+Với

n'	1	3	5
x(max)	$\frac{a}{6}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{5a}{6}$

Thay các giá trị của x cực đại và cực tiểu vào hàm sin $\frac{6\pi}{a}$x có thể biểu diễn bằng giản đồ sau:



2.6. Tính độ suy biến ứng với mức năng lượng là $\frac{17h^2}{8mL^2}$ cho electron chuyển động trong giếng thế 3 chiều.

Lời giải. Theo lí thuyết $E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_Z^2) = \frac{17h^2}{8mL^2}$

Suy ra: $n_x^2+n_y^2+n_Z^2 = 17$

Trong trường hợp này, muốn xác định độ suy biến ta phải thử các khả năng có thể có sao cho tổng bình phương của 3 số lượng tử dao động theo 3 chiều của giếng thế luôn luôn bằng 17. Các khả năng khả dĩ là:

n_x	n_y	n_Z
2	2	3
2	3	2
3	2	2

Từ kết quả này (3 cặp n_x, n_y, n_y, n_z đều cho cùng giá trị E). Ta thấy rõ ràng E bị suy biến bậc 3.

2.7. Cho phân tử N_2 chuyển động giới hạn trong hình hộp với thể tích là 1,00m^3. Giả thiết ở T = 300K phân tử đạt được giá trị năng lượng là 3/2 kT.

a) Hãy cho biết giá trị $n = (n_x^2+n_y^2+n_Z^2)^{1/2}$ bằng bao nhiêu trong trường hợp này?

b) Tính giá trị ΔE giữa 2 mức năng lượng ứng với n và n+1.

c) Xác định bước sóng liên kết de Broglie (theo m) ?

Từ kết quả thu được có thể rút ra nhận xét gì về chuyển động tịnh tiến cho N_2 khi áp dụng lí thuyết cổ điển.

Cho $k = 1{,}381.10^{-23}JK^{-1}$; N = 14

Lời giải.

a) Theo lí thuyết cổ điển năng lượng tịnh tiến được biểu diễn bằng biểu thức $E = \frac{3}{2}$ kT. Mặt khác theo lí thuyết lượng tử thì $E = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$

Theo đầu bài ta viết: $E = \frac{3}{2}\ kT = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_Z^2)h^2}{8mL^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$ (1)

$E = \frac{3}{2}.\ 1{,}381.10^{-23}\ JK^{-1}.\ 300\ K\ =\ 6{,}214.10^{-21}\ J$

Từ (1) ta có: $n^2 = \frac{8mL^2}{h^2}E$ (2)

Mặt khác, ta lại biết $L^3 = 1{,}00\ m^3 \longrightarrow L^2 = 1{,}00\ m^2$

$$\frac{8mL^2}{h^2} = \frac{8.28.1{,}66.10^{-27}\,kg.1{,}00m^2}{(6{,}62.10^{-34})^2\,J^2.s^2} = 8{,}536.10^{41}.J^{-1}$$

Thay giá trị tính được vào (2) ta sẽ nhận được giá trị n:

$n^2 = 8{,}536.10^{41}\ J^{-1}.\ 6{,}214.10^{-21}\ J\ =\ 5{,}304.10^{21}$

$n\ =\ 7{,}28.10^{10}$

b) $\Delta E = E_{n+1} - E_n = (n+1)^2\frac{h^2}{8mL^2} - n^2\frac{h^2}{8mL^2}$

$= \frac{h^2}{8mL^2}(n^2+1+2n-n^2)$

$= (2n+1)\frac{h^2}{8mL^2}$ (3)

Thay giá trị n đã tìm được vào (3) ta có: $\Delta E = 1{,}71.10^{-31}\ J$

c) Muốn xác định λ liên kết theo hệ thức de Broglie ta phải biết v chuyển động của phân tử N_2. Điều này có thể rút ra từ

$$E_k = \frac{1}{2}\ mv^2 = \frac{3}{2}\ kT \longrightarrow v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 517 m.s^{-1}$$

Vậy bước sóng liên kết de Broglie là:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}62.10^{-34}\,J.s}{28.1{,}66.10^{-27}\,kg.517m.s^{-1}} = 2{,}75.10^{-11}\ m$$

Như vậy, với giá trị λ được tính được ta có thể nói rằng chuyển động tịnh tiến của phân tử N_2 có thể biểu diễn được bằng lí thuyết cổ điển.

2.8. Hãy xác định lượng phần trăm biến đổi bao nhiêu đối với một mức năng lượng cho trước của vi hạt chuyển động trong giếng thế 3 chiều nếu mỗi cạnh của hộp thế giảm 10%.

Lời giải. Công thức tính năng lượng vi hạt trong hộp thế 3 chiều có dạng:

$$E = (n_1^2+n_2^2+n_3^2)\,\frac{h^2}{8mL^2}$$

Ta đặt phần các đại lượng không đổi là: $(n_1^2+n_2^2+n_3^2)\,\frac{h^2}{8m} = K$

thì giá trị E sẽ là: $E = \frac{K}{L^2}$

Để xác định lượng phần trăm biến đổi của năng lượng khi mỗi cạnh của hộp thế giảm 10%, nghĩa là:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\frac{K}{0,9L^2} - \frac{K}{L^2}}{\frac{K}{L^2}} = \frac{1}{0,81} - 1 = 0,23$$

Như vậy mức năng lượng biến đổi là 23%.

2.9. Hãy xác định xác suất tìm thấy electron ở giữa 0,49 L và 0,51 L chuyển động trong hộp thế một chiều với độ rộng của giếng là L cho các trường hợp sau:

a) n = 1

b) n = 2

Giả thiết hàm sóng mô tả electron đối với trường hợp này được xem là hằng số trong khoảng 0,49 L ÷ 0,51 L.

Lời giải. Xác suất tìm thấy electron trong giếng thế được biểu diễn bằng:

$$P = \int_{0,49L}^{0,51L} \psi_n^2\, dx = \psi_n^2\, \Delta x \text{ vì hàm là const.}$$

Ta lại biết: $\psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin n \frac{\pi}{L} x$

a) Với n = 1: $\psi_1^2 = \frac{2}{L}\sin^2 \frac{\pi}{L} x = \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{\pi}{L}.\frac{1}{2}L\right) = \frac{2}{L}\sin^2\frac{\pi}{2} = \frac{2}{L}$

Vì ở giữa nên $x = \frac{1}{2}L$

Vậy xác suất tìm thấy electron trong giếng thế sẽ là:

$$p = \psi_1^2\ \Delta x = \frac{2}{L}(0,51-0,49)L = \frac{2}{L}.0,02L = 0,04$$

b) Với n = 2 ta sẽ có:

$$\psi_2^2 = \frac{2}{L}\sin^2 2\frac{\pi}{L}x$$

$$= \frac{2}{L}\sin^2\left(2\frac{\pi}{L}.\frac{1}{2}L\right)$$

$$= \frac{2}{L}\sin^2\pi = 0,0$$

Vậy $P = \psi_2^2 . \Delta x = 0$

2.10. Hãy xác định sự biến thiên năng lượng ΔE theo J, $kJ.mol^{-1}$. eV và cm^{-1} giữa các mức năng lượng ứng với

a) $n_c = 2$; $n_t = 1$
b) $n_c = 6$; $n_t = 5$

Cho 1 electron chuyển động trong giếng thế một chiều có chiều rộng là 1,0 nm.

Lời giải. Năng lượng được tính theo $E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$.

Vậy: $$E = \frac{(6,62.10^{-34})^2}{8.9,1.10^{-31}.(1,0.10^{-9})^2} = 6,02.10^{-20}\ J.$$

Các hệ số chuyển đổi: $E(kJ/mol) = \frac{N_A}{10^3} E\ (J)$

$1\ eV = 1,6.10^{-19}\ J$; $1\ cm^{-1} = 1,986.10^{-23}\ J$

Từ các số liệu này ta dễ dàng tính được ΔE theo các đơn vị J, kJ/mol, eV, cm^{-1}

a) $\Delta E_{2\to1} = E_2 - E_1 = (4-1)\dfrac{h^2}{8mL^2} = 3.\ 6,02.10^{-20}$ J

Vậy kết quả thu được là:

$\Delta E_{2\to1} = 1,806.10^{-19}$ J $= 108,72$ kJ.mol^{-1} $= 1,13$ eV $=$ 9093,6 cm^{-1}

b) $\Delta E_{6\to5} = E_6 - E_5 = (36-25)\dfrac{h^2}{8mL^2} = 11.\ 6,02.10^{-20}$ J

Cũng bằng cách tính và chuyển đổi đơn vị tương tự ta có kết quả sau:

$\Delta E_{6\to5} = 6,62.10^{-19}$ J $= 398,5$.kJ.mol^{-1} $= 4,14$ eV $= 33,333$ cm^{-1}

Như vậy ta có nhận xét mức năng lượng tách trong giếng thế tăng tỷ lệ thuận với n.

2.11. Hãy tìm giá trị động năng thấp nhất cho một electron chuyển động trong giếng thế 3 chiều tương ứng với kích thước sau:

$0,1.10^{-13}$cm; $1,5.10^{-13}$cm; 2.10^{-13}cm.

Lời giải. Áp dụng biểu thức tính năng lượng cho electron chuyển động trong giếng thế 3 chiều.

$$E = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_Z^2}{c^2}\right]$$

Với $a = 0,1.10^{-13}$ cm $= 0,1.10^{-15}$ m

$b = 1,5.10^{-13}$ cm $= 1,5.10^{-15}$ m

$c = 2,0.10^{-13}$ cm $= 2,0.10^{-15}$ m

Ở trạng thái cơ bản (ứng với năng lượng thấp nhất):

$n_x = n_y = n_Z = 1$. Vậy:

$E = \dfrac{h^2}{8m}\left[\dfrac{1}{a^2} + \dfrac{1}{b^2} + \dfrac{1}{c^2}\right]$. Thay số vào ta có:

$E = 6,067.10^{-8}$ J

2.12. Một quả cầu bằng thép nặng 10g chuyển động dọc theo sàn nhà có độ rộng là 10cm với tốc độ là 3,3 $cm.s^{-1}$. Hãy tính số lượng tử n ứng với năng lượng tính tiến khi quả cầu chuyển động.

Lời giải. Ta coi quả cầu chuyển động trong một hộp thế với độ rộng a = 10cm = 0,1m. Động năng của quả cầu là: $E = \frac{1}{2}mv^2$. Giá trị này khi quả cầu chuyển động được xem như electron trong giếng thế là: $E = n^2\frac{h^2}{8ma^2}$. Từ 2 biểu thức này ta rút ra giá trị n là: $n^2 = \frac{4m^2a^2v^2}{h^2}$.

Thay các giá trị tương ứng ở hệ SI ta được:

$$n = 0{,}995.10^{29} \approx 1.10^{29}.$$

2.13. Cho electron chuyển động trong giếng thế một chiều với độ dài a = 1,0 nm. Hãy tính năng lượng các mức theo J; kJ.mol; eV và cm^{-1} cho các trường hợp sau:

a) $n_c = 2$; $n_t = 1$

b) $n_c = 6$; $n_t = 5$

Cho 1 eV = $1{,}6.10^{-19}$ J; 1 cm^{-1} = $1{,}986.10^{-23}$J

n=6
n=5
n=2
n=1
0 x a x

Lời giải. Áp dụng công thức chung $E = n^2\frac{h^2}{8ma^2}$

Để dễ dàng ta tính phần cố định

$$\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6{,}62.10^{-34}Js)^2}{8.9{,}1.10^{-31}kg.(1{,}0.10^{-9}m)^2} = 6{,}02.10^{-20}\ J$$

a) $\Delta E(J) = E_2 - E_1 = (4-1)\frac{h^2}{8ma^2} = 3.6{,}02.10^{-20}\ J = 18{,}06.10^{-20}\ J$

$\Delta E(kJ/mol) = \Delta E(J).10^{-3}.\ 6{,}02.10^{-23} = 108{,}36\ kJ.mol^{-1}$

$$\Delta E(eV) = \frac{\Delta E(J)}{1{,}6.10^{-19}} = \frac{18{,}06.10^{-20}}{1{,}6.10^{-19}} = 1{,}125\ eV$$

$$\Delta E(cm^{-1}) = \frac{\Delta E(J)}{1{,}986.10^{-23}} = \frac{18{,}06.10^{-20}}{1{,}986.10^{-23}} = 9063\ cm^{-1}$$

b) $\Delta E = E_6 - E_5 = (36-25)\frac{h^2}{8ma^2} = 11.\frac{h^2}{8ma^2} = 11.6{,}02.10^{-20}\ J$

Cũng bằng cách tương tự như câu a có các giá trị ΔE: $6{,}6.10^{-19}$J; ≈ 400 $kJ.mol^{-1}$; 4,1 eV; 33.000 cm^{-1}.

2.14. Tính giá trị năng lượng cho nguyên tử hiđro ở trạng thái cơ bản theo đơn vị SI và theo eV. Cho $m_e = 9,1.10^{-31}$ kg; $h = 6,62.10^{-34}$J.s.

Lời giải. Biểu thức tính năng lượng cho nguyên tử hiđro thu được từ việc giải phương trình Schrödinger có dạng:

$$E = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} k^2$$

Ở trạng thái cơ bản n = 1 $\longrightarrow$ $E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} k^2$

Trong các phép tính hệ số tương tác tĩnh điện k được tính như sau:

$$k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = \frac{1}{4.3,14.8,854.10^{-12} c^{+2} N^{-1} m^{-2}}$$

$$= 8,99.10^9 \frac{N.m^2}{c^2}$$

$$= 9.10^9 \frac{N.m.m}{c^2}$$

$$= 9.10^9 \frac{J.m}{c^2}$$

Thay các giá trị tương ứng vào biểu thức tính năng lượng sẽ có:

$$E = -\frac{9,1.10^{-31} kg.(1,6.10^{-19})^4 c^4}{2.(1,055.10^{-34})^2 .J^2 .s^2} . (9,10^9)^2 . \frac{J^2.m^2}{c^4}$$

$$= -2,179.10^{-18} \text{ kg m}^2.s^{-2} = -21,79.10^{-19} \text{ J.}$$

Đối với nguyên tử người ta thường sử dụng đơn vị phi SI ở dạng electrovolt (eV) với hệ số chuyển đổi là 1 eV = $1,6.10^{-19}$J. Vậy kết quả trên sẽ là:

$$-21,79.10^{-19}\text{J} : 1,6.10^{-19} \text{ J} = -13,61 \text{ eV.}$$

Thông thường người ta chấp nhận giá trị này đối với nguyên tử hiđro ở trạng thái cơ bản là:

$$E_{1s} = E_H^0 = -13,6 \text{ eV}$$

2.15. Giả sử 2 electron được tách xa nhau trong chân không một khoảng cách là 3,0 Å. Hãy xác định thế năng tương tác tĩnh điện theo đơn vị SI.

Lời giải. Thế năng $U = \frac{e^2}{r}k$. Khoảng cách giữa 2 electron là

$$r = 3.0\text{Å} = 3{,}0.10^{-10}\,\text{m}.$$

Do đó $$U = \frac{(1{,}6.10^{-19})^2 c^2}{3{,}0.10^{-10}\text{m}} \times 9.10^9\ \frac{\text{J.m}}{c^2}$$

$$U = 7{,}69\ \text{J}$$

2.16. Người ta biết hai hàm sóng mô tả trạng thái electron trong nguyên tử hiđro ở trạng thái kích thích chưa chuẩn hoá có dạng sau:

a) $\psi = \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0}$

b) $\psi = r\sin\theta\cos\varphi\ e^{-r/2a_0}$

Hãy chuẩn hoá hai hàm sóng này.

Lời giải. Áp dụng điều kiện chuẩn hoá: $\int \psi^* \psi\, d\tau = 1$

a) $$\int N\left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cdot N\left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}\ r^2\,dr\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$

$$N^2 \int \left(4 - \frac{4r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/a_0}\ r^2\,dr\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = 1$$

$$N^2 \left[4\int_0^\infty r^2 e^{-r/a_0}dr - \frac{4}{a_0}\int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0}dr + \frac{1}{a_0^2}\int_0^\infty r^4 e^{-r/a_0}dr\right] \int_0^\pi \sin\theta\ d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Sử dụng tích phân dạng: $\int_0^\infty x^n e^{-ax}\,dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ta có:

$$N^2\left[4\frac{2!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^3}-\frac{4}{a_0}\frac{3!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^4}+\frac{1}{a_0^2}\frac{4!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^5}\right].2.\,2\pi = 1$$

$N^2.\,32\,\pi\,a_0^3 = 1$. Từ đó suy ra hệ số chuẩn hoá là:

$$N = \frac{1}{\sqrt{32.\pi.a_0^3}}$$

b) $\int\psi^2\,d\tau = N^2\int r^2\sin^2\theta\cos^2\varphi\; e^{-r/a_0}\,d\tau = 1$

$$N^2\left[\int_0^\infty r^4e^{-r/r_0}\,dr.\int_0^\pi \sin^3\theta d\theta\int_0^{2\pi}\cos^2\varphi d\varphi\right] = 1$$

Sử dụng dạng tích phân $\int\sin^3\theta\,d\theta = -\frac{1}{3}\cos\theta\,(\sin^2\theta+2)$

và $\int\cos^2\varphi\,d\varphi = \frac{\varphi}{2}+\frac{1}{4}\sin 2\varphi$ sẽ dẫn đến kết quả:

$$= N^2.\,4!.\,a_0^5.\,\frac{4}{3}\,\pi = N^2 32\pi a_0^5 = 1$$

Hệ số chuẩn hoá trong trường hợp này sẽ là:

$$N = \frac{1}{\sqrt{32.\pi.a_0^5}}$$

2.17. Hãy khảo sát mật độ xác suất cao nhất đối với obitan 2p của nguyên tử hiđro.

Cho $R(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\,a_0^{-5/2}\,r\,e^{-r/a_0}$

Lời giải. Mật độ xác suất ở khoảng cách r đối với hạt nhân được biểu diễn bằng hệ thức: $D_r = \frac{dp_r}{d_r} = |R|^2r^2$

Đối với trường hợp AO-2p, mật độ xác suất cực đại được xác định như sau:

$$D_r = |R_{2p}|^2\,r^2 = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}}a_0^{-5/2}e^{-r/2a_0}\right)^2 r^2$$

$$= \frac{1}{24a_0^5} r^4 . e^{-r/a_0}$$

Khi r = 0 và ∞ thì D_r triệt tiêu.

Muốn biết $D_r(max)$ ta phải thực hiện : $\frac{dD_r}{d_r} = 0.$

Quả vậy $$\frac{dD_r}{d_r} = \frac{1}{24a_0^5}\left(4r^3 - \frac{r^4}{a_0}\right). e^{-r/a_0} = 0$$

Để thoả mãn điều kiện này khi $r = 4a_0$ sẽ có D_r đạt giá trị cực đại, nghĩa là mật độ xác suất cao nhất đạt được khi $r = 4a_0$.

2.18. Ta biết rằng khi electron chuyển động thì hình chiếu mômen góc (obitan hay spin) theo một phương z sẽ tạo chóp nón.

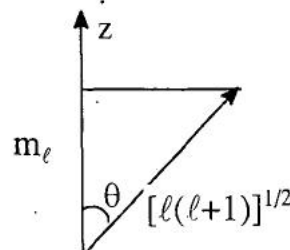
a) Dựa vào mô hình vectơ hãy tìm biểu thức tổng quát để tính góc θ tạo thành theo ℓ và m_ℓ.

b) Tìm góc θ bằng bao nhiêu cho trường hợp spin α.

c) Chứng minh góc θ đạt giá trị cực tiểu khi ℓ → ∞.

Lời giải

a) Hình chiếu của mômen góc theo sơ đồ vectơ được biểu diễn theo hình bên. Rõ ràng theo hình học ta có:



$$\cos\theta = \frac{m_\ell}{[\ell(\ell+1)]^{1/2}}.$$

Từ đó $\theta = \arccos\frac{m_\ell}{[\ell(\ell+1)]^{1/2}}$

b) Đối với trường hợp α electron ta nhận thấy $m_S = \frac{1}{2}$, $s = \frac{1}{2}$. Điều này cũng có nghĩa là mômen hình chiếu obitan trên phương z sẽ có:

$$m_\ell \to m_S;\ \ell \to s.$$

Như vậy góc θ tạo thành có thể xác định được là:

$$\theta = \arccos\frac{\frac{1}{2}}{\left(\frac{3}{4}\right)^{1/2}} = \arccos\frac{1}{\sqrt{3}} \longrightarrow \theta = 54^o44'$$

c) Muốn để góc θ đạt min thì $m_\ell = \ell$. Lúc này ta có thể viết:

$$\lim_{l\to\infty}\theta_{min} = \lim_{l\to\infty}\arccos\left[\frac{1}{l(l+1)^{1/2}}\right]$$

$$= \lim_{\ell\to\infty}\arccos\frac{\ell}{\ell} = \arccos 1 = 0$$

Như thế góc θ_{min} khi $m_\ell = \ell$

2.19. Cho hàm góc $Y_{33} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{3i\varphi}$ hãy chứng minh hàm này là chuẩn hoá.

Lời giải. Muốn chứng minh hàm Y đã cho là chuẩn hoá nghĩa là biểu thức:

$$\int Y^*_{33}\, Y_{33}\, d\tau = 1$$

Ở đây $Y^*_{33} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{-3i\varphi}$. Thay các giá trị hàm Y_{33} và Y^*_{33} vào biểu thức trên ta có:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{-3i\varphi}.\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{3i\varphi}.\sin\theta\, d\theta\, d\varphi = 1$$

$$\frac{35}{64\pi}\int_0^{\pi}\sin^6\theta\sin\theta\, d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi = 1 \qquad \text{hay}$$

$$\frac{35}{64\pi}.2\pi\int_0^{\pi}(\sin^2\theta)^3\sin\theta\, d\theta = 1$$

Ta đạt: $\sin^2\theta = 1\text{-}\cos^2\theta$ và $\sin\theta\, d\theta = d(\cos\theta)$.
Như vậy biểu thức trên được viết lại là:

$$\frac{35}{32}\int_{-1}^{+1}(1-\cos^2\theta)^3\, d(\cos\theta) = 1;$$

Với $\cos\theta = x$, biểu thức này có dạng:

$$\frac{35}{32}\int_{-1}^{+1}(1-x^2)^3\, dx = 1;$$

Khai triển $(1-x^2)^3$ ta thu được:

$$\frac{35}{32}\int_{-1}^{+1}(1-3x^2+3x^4-x^6)\, dx$$

$$\frac{35}{32}\left(x - x^3 + \frac{3}{5}x^5 - \frac{1}{7}x^7\right)\Bigg|_{-1}^{1}$$

Kết quả cuối cùng sẽ là: $\frac{35}{32}.\frac{32}{35} = 1$. Vậy hàm Y_{33} đã cho là hàm chuẩn hoá.

2.20. Người ta biết hàm ψ_{100} đối với ion giống hiđro hãy chứng minh nó là hàm riêng của toán tử Hamilton $\hat{H}$ và tính trị riêng tương ứng.

Cho $R_{10} = 2\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} . e^{-\frac{Zr}{a_0}}$; $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U \quad ; \quad \nabla_r^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right]$$

Lời giải. Hàm $\psi_{100} = R_{10}.Y_{00}$ hay

$$\psi_{100} = 2\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} . e^{-\frac{Zr}{a_0}} . \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} . e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$\psi_{100} = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} . e^{-Zr} \text{ (au)}^*$$

Toán tử $\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla_r^2 + \frac{1}{r^2}\Lambda\right] - \frac{Ze^2}{r}$

Do hàm ψ_{100} chỉ phụ thuộc vào r nên dạng của toán tử $\hat{H}$ là :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z}{r}\text{(au)}^*$$

---

*) Thông thường người ta biểu diễn các đại lượng lượng tử bằng đơn vị nguyên tử (au-Atomic units) và qui ước như sau:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1;\ m_e = 1;\ e_0 = 1 \text{ và } a_0 = \frac{\hbar^2}{me_0^2} = 1$$

$$k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 1$$

Phương trình Schrödinger có dạng:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{hay}$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{z}{r}\right]\left[\sqrt{\frac{z^3}{\pi}}\,.\,e^{-Zr}\right]$$

Mặt khác ta lại biết:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right] \quad \text{nên}$$

$$\hat{H}\psi = \left\{-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right]-\frac{z}{r}\right\}\sqrt{\frac{z^3}{\pi}}\,.\,e^{-Zr}$$

$$= \sqrt{\frac{z^3}{\pi}}\left\{-\frac{1}{2r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}e^{-Zr}\right)\right]\right\}-\frac{z}{r}\sqrt{\frac{z^3}{\pi}}\,.\,e^{-Zr}$$

$$= \sqrt{\frac{z^3}{\pi}}\left\{+\frac{1}{2r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2e^{-Zr}.z\right)\right]\right\}-\frac{z}{r}\sqrt{\frac{z^3}{\pi}}\,.\,e^{-Zr}$$

$$= \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\left\{\frac{Z}{2r^2}\left[2re^{-Zr}-Zr^2e^{-Zr}\right]\right\}-\frac{Z}{r}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\,.\,e^{-Zr}$$

$$= \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\left\{\frac{Z}{r}e^{-Zr}-\frac{Z^2}{2}e^{-Zr}\right\}-\frac{Z}{r}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\,.\,e^{-Zr}$$

$$= \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}.e^{-Zr}\left(\frac{Z}{r}-\frac{Z^2}{2}-\frac{Z}{r}\right)$$

$$=-\frac{Z^2}{2}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\,.\,e^{-Zr}$$

Như vậy cuối cùng ta có biểu thức:

$$\hat{H}\psi_{100} = \hat{H}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}.e^{-Zr} = -\frac{Z^2}{2}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\,.\,e^{-Zr}$$

Kết quả này đã chỉ rõ hàm $\psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}.e^{-Zr}$ là hàm riêng của toán tử $\hat{H}$ và $-\frac{Z^2}{2}$ là trị riêng của toán tử này.

2.21. Dựa trên khái niệm mật độ xác suất (D) tìm thấy vi hạt, hãy khảo sát sự biến thiên D đối với AO-$2p_Z$ bằng cách xây dựng đường cong D = f(r) ứng với các giá trị góc θ cho trước là 0°, 30°, 45° và 60°.

Cho AO-$2p_Z$ $= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2}$ r. $e^{-r/2a_0}\cos\theta$

Lời giải. Theo lí thuyết về khái niệm mật độ xác suất D ta có:

$$D = \psi\psi^* = |\psi|^2.$$

Thay các giá trị hàm AO-$2p_Z$ vào ta được:

$$D = \left[\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2} r.e^{-r/2a_0}\cos\theta\right]^2$$

$$= \frac{1}{32\pi} a_0^{-5} r^2. e^{-r/a_0}\cos^2\theta \qquad \text{hay}$$

$$= \frac{1}{32\pi} a_0^{-3}\left(\frac{r}{a_0}\right)^2. e^{-r/a_0}\cos^2\theta$$

Đặt $\lambda = \frac{1}{32\pi} a_0^{-3}$; $\frac{r}{a_0} = x$, ta có

$$D = \lambda x^2 e^{-x}\cos^2\theta \qquad \text{hay}$$

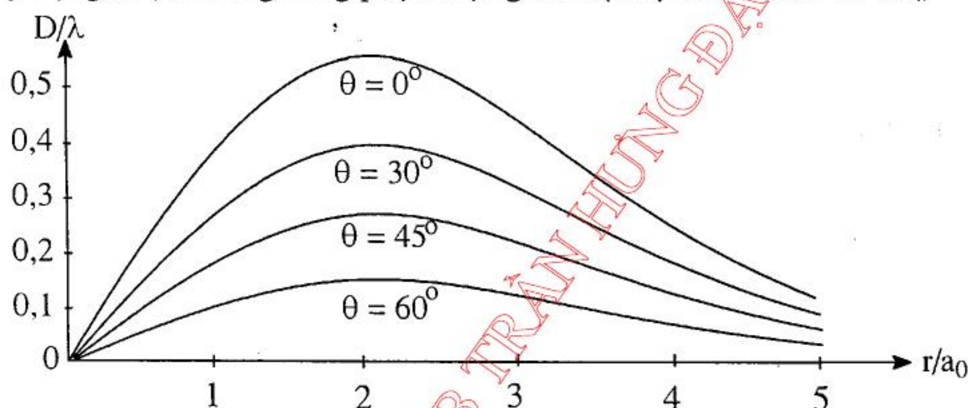
$$\frac{D}{\lambda} = x^2 e^{-x}\cos^2\theta$$

Biểu thức cuối cùng này chỉ rõ $\frac{D}{\lambda}$ là một hàm của $\frac{r}{a_0}$ ứng với góc θ xác định hoặc ta viết: $\frac{D}{\lambda} = f\left(\frac{r}{a_0}\right)$.

Ta lập bảng sau:

θ \ r/a_0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
0	0,152	0,368	0,502	0,541	0,513	0,448	0,370	0,293	0,225	0,168
30	0,114	0,276	0,377	0,406	0,385	0,336	0,277	0,220	0,169	0,126
45	0,076	0,184	0,251	0,271	0,257	0,224	0,185	0,147	0,112	0,084
60	0,038	0,092	0,126	0,135	0,128	0,112	0,012	0,073	0,056	0,042

Với những giá trị r/a_0 ứng với các góc θ cho trước chúng ta dễ dàng xây dựng được đường cong phụ thuộc giữa mật độ xác suất D và r/a_0



2.22. Ở trạng thái cơ bản, hàm sóng 1s của nguyên tử hiđro có dạng:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

Với a_0 = 0,53 Å (bán kính Bohr thứ nhất). Hãy

a) Tính xác suất tìm thấy electron trong phạm vi quả cầu có r_0 = 0,01 Å bao quanh hạt nhân.

b) Xác định xác suất bằng bao nhiêu nếu bán kính quả cầu đạt được $r = a_0$.

Lời giải. Xác suất tìm thấy electron trong phạm vi quả cầu bao quanh hạt nhân nguyên tử hiđro được viết dưới dạng:

$$|\psi_{1s}|^2 d\tau \quad \text{với } d\tau = \frac{4}{3}\pi r_0^3$$

$$|\psi_{1s}|^2 d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \frac{4}{3}\pi r_0^3$$

$$= \frac{4}{3}\left(\frac{r_0}{a_0}\right)^3 e^{-2r/a_0}$$

Thay các giá trị $r_0 = 0{,}01$ Å và $a_0 = 0{,}53$ Å ta có:

$$|\psi_{1s}|^2 d\tau = \frac{4}{3}\left(\frac{0{,}01}{0{,}53}\right)^3 . e^{-2r/a_0}$$

a) Khi r=0 thì xác suất P sẽ là: $\frac{4}{3}\left(\frac{0{,}01}{0{,}53}\right)^3 e^{-0/0{,}53} = 8{,}95.10^{-6} \approx 9.10^{-6}$

b) Khi $r = a_0$ thì xác suất P sẽ là: $\frac{4}{3}\left(\frac{0{,}01}{0{,}53}\right)^3 e^{-2} = 1{,}21.10^{-6}$

Như thế xác suất tìm thấy electron đạt được cao hơn khi $r = a_0$.

2.23. Cho hàm $R_{3p} = \frac{4}{27\sqrt{6}}\ a_0^{-5/2}\ r\left(2 - \frac{r}{3a_0}\right) a_0^{-r/3a_0}$

a) Hãy xác định mật độ xác suất theo r.

b) Biểu diễn kết quả thu được trên đồ thị.

Lời giải. a) $dp_r = |R^2|\, r^2\, dr$

$$D_r = \frac{dp_r}{dr} = |R^2|\, r^2 = \left(\frac{4}{27\sqrt{6}}\right)^2 a_0^{-5}\ r^4 \left(2 - \frac{r}{3a_0}\right)^2 e^{-2r/3a_0}$$

$$D_r = \left(\frac{4}{27\sqrt{6}}\right)^2 \frac{1}{9a_0^7}\ [\, r^4\, (6a_0 - r)^2\, e^{-2r/3a_0}\,]$$

Lấy đạo hàm $\frac{dD_r}{dr} = 0$ để xác định mật độ xác suất tìm thấy electron theo bán kính r và tiến hành một số phép biến đổi sẽ dẫn tới biểu thức:

$$\frac{dD_r}{dr} = \left(\frac{4}{27\sqrt{6}}\right)^2 \frac{1}{27a_0^8}\, 2r^3(6a_0 - r)^2 e^{-2r/3a_0}\, [6a_0(6a_0 - r) - 3a_0 r - r(6a_0 - r)] = 0$$

Đặt $\left(\frac{4}{27\sqrt{6}}\right)^2 \frac{1}{27a_0^8} = A$ ta có:

$$\frac{dD_r}{dr} = A2r^3(6a_0 - r)\, e^{-2r/3a_0}(r^2 - 15a_0r + 36a_0^2) = 0$$

Rõ ràng từ biểu thức này D_r triệt tiêu khi r = 0, ∞ và $6a_0$.

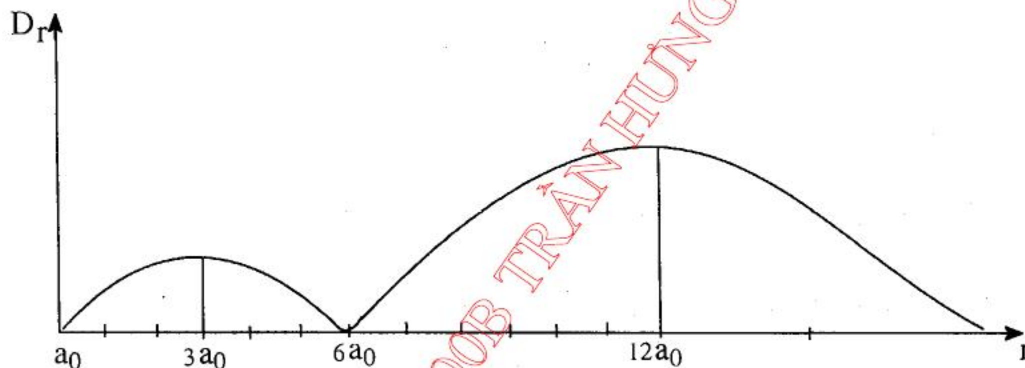
D_r đạt được giá trị cực đại khi:

$$r^2 - 15a_0r + 36a_0^2 = 0$$

Giải phương trình bậc 2 này sẽ có 2 nghiệm:

$$r_1 = 3a_0 \text{ và } r_2 = 12a_0.$$

b) Các giá trị thu được ở câu a) có thể minh hoạ trên đồ thị như sau:



2.24. Cho hàm ψ_{1s} trong đó hàm bán kính $R_{10} = N.\, e^{-Zr/a_0}$ chưa chuẩn hoá, còn hàm góc Y_{00} đã chuẩn hoá. Hãy xác định thừa số chuẩn hoá đối với hàm R_{10}.

Lời giải. Hàm ψ_{1s} có dạng tổng quát là:

$$\psi_{1s} = \psi_{100} = R_{10}.\, Y_{00}$$

Để tìm thừa số chuẩn hoá của hàm R_{10} ta áp dụng biểu thức:

$$\int \psi^* \psi\, d\tau = 1$$

Để tiện cho các phép tính, thường người ta kí hiệu $r/a_o = \sigma$. Vậy biểu thức trên có thể viết dưới dạng tổng quát là:

$$\int_0^\infty R_{n\ell}^2\, r^2\, dr.\, Y_{\ell m}^* \, Y_{\ell m} \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Do hàm góc đã chuẩn hoá nên ta chỉ cần xét hàm $R_{n\ell}$. Như vậy biểu thức có thể viết:

$$\int_0^\infty R_{1s}^2\ r^2\,dr = N^2\int_0^\infty e^{-2Zr/a_0} r^2\,dr = 1$$

$$= N^2\ a_0^3 \int_0^\infty e^{-2Z\sigma}\sigma^2\,d\sigma = 1$$

Hay $$= N^2\ a_0^3 \int_0^\infty \sigma^2\, e^{-2Z\sigma}\,d\sigma = 1$$

Tích phân này thuộc dạng $\int_0^\infty x^n e^{-ax}\,dx = \dfrac{n!}{a^{n+1}}$

$$N^2\ a_0^3\ \frac{2!}{(2z)^3} = N^2\ a_0^3\ \frac{1}{4z^3} = 1.$$

Từ đó suy ra: $N^2 = \dfrac{4z^3}{a_0^3}$ hay $N = 2\left(\dfrac{z}{a_0}\right)^{3/2}$

Với thừa số chuẩn hoá N tìm được ta có thể viết hàm bán kính R_{1s} đã chuẩn hoá như sau: $R_{1s} = 2\left(\dfrac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z\sigma}$

2.25. Cho hàm sóng ψ_{1s} và ψ_{2s} đối với nguyên tử hiđro là:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}.a_0^{-3/2}.\ e^{-r/a_0}$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2}}.a_0^{-3/2}.\left(2-\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

Hãy chứng minh rằng hai hàm này trực giao với nhau.

Lời giải. Áp dụng điều kiện trực giao $\int \psi^*\psi\,d\tau = 0$

Hay $$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \psi_{1s}\,\psi_{2s}\,r^2\,dr\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = 0$$

Như vậy để xét tính trực giao ta chỉ chú ý đến các biểu thức có biến số theo r, θ và φ; các đại lượng khác được xem là hằng số.

$$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} e^{-r/a_0}.\left(2-\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}\ r^2\,dr\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = 0$$

$$\left[2\int_0^\infty r^2 e^{-3r/2a_0}dr - \frac{1}{a_0}\int_0^\infty r^3 e^{-3r/2a_0}dr\right].\int_0^\pi \sin\theta\,d\theta.\int_0^{2\pi} d\varphi = 0$$

Sử dụng dạng tích phân $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ta dễ dàng thu được kết quả:

$$\left[\frac{2.2!}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^3} - \frac{1}{a_0}\frac{3!}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^4}\right] 2.\ 2\pi = 0.$$

$$\left[\frac{4}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^3} - \frac{4}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^3}\right] 4\pi = 0.$$

Kết quả này đã chứng tỏ 2 hàm ψ_{1s} và ψ_{2s} là trực giao với nhau.

2.26. Đối với các ion giống hiđro người ta đã xác định được hàm sóng:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

a) Hãy xác định giá trị trung bình $\frac{1}{r}$ (r là khoảng cách từ electron đến hạt nhân) cho AO-1s.

b) Từ giá trị $\overline{\frac{1}{r}}$ thu được hãy tính giá trị trung bình cho thế năng của electron.

Lời giải. Giá trị trung bình $\overline{\frac{1}{r}}$ được xác định theo biểu thức:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1s} \frac{1}{r} \psi_{1s}\, r^2\, dr \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

Ở đây hàm ψ_{1s} đã được chuẩn hoá:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{\pi} \int_0^\infty r\, e^{-2Zr/a_0} dr \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta . \int_0^{2\pi} d\varphi$$

Các tích phân ở đây đều thuộc dạng cơ bản (xem bài 2.25) nên dễ dàng ta thu được kết quả sau:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{\pi}\left(\frac{a_0}{2z}\right)^2 .\ 2.\ 2\pi = \frac{z}{a_0}$$

b) Thế năng trung bình của hệ được xác định theo biểu thức:

$\overline{u} = -\frac{ze^2}{\overline{r}}$. Quả vậy

$$\overline{u} = -\frac{ze^2}{\frac{a_0}{z}} = -\frac{z^2e^2}{a_0}$$

2.27. Dựa vào tiên đề của cơ học lượng tử hãy xác định khoảng cách trung bình từ electron đến hạt nhân ứng với trạng thái có mức năng lượng thấp nhất trong nguyên tử hiđro và cho nhận xét.

Cho $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$; $a_0 = 0{,}53$ Å

Lời giải. Khoảng cách trung bình được biểu diễn bằng hệ thức:

$$\langle r \rangle = \int \psi^* \hat{r} \psi \, d\tau$$

$$\langle r \rangle = \int \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0} r \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0} .r^{-2} dr \sin\theta d\theta \, d\varphi$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta . \int_0^{2\pi} d\varphi$$

Sử dụng các tích phân (xem bài số 2.25) ta có:

$$\frac{1}{\pi a_0^3} . \frac{3!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^4} . 2 . 2\pi = \frac{3}{2} a_0 = \frac{3}{2} 0{,}53 \text{ Å}.$$

Vậy $\langle r \rangle = 0{,}795$ Å.

Với kết quả thu được này ta nhận thấy mỗi phép đo có thể cho một kết quả riêng nên hàm sóng mô tả trạng thái electron không phải là hàm riêng của toán tử $\hat{r}$

2.28. Cho hàm sóng ψ_{1s} đối với nguyên tử hiđro là $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$.

Với a_0-bán kính Bohr.

a) Tính xác suất tìm thấy electron trong vùng biến đổi của r từ $0 \to 2a_0$.

b) Hãy cho biết xác suất này ở ngoài khoảng $2a_0$ là bao nhiêu ? Biết $d\tau = 4\pi r^2 dr$

Lời giải. a) $P = \int_0^{2a_0} \psi_{1s}^2 d\tau = \int_0^{2a_0} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} 4\pi r^2 dr$

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{2a_0} e^{-2r/a_0} r^2 dr$$

Thực hiện phép lấy tích phân từng phần $\int u\, dv = uv - \int v\, du$ và một số dạng tích phân khác như $\int e^{ax} dx = e^{ax}/a$ sẽ dẫn đến kết quả sau:

$$P = -\frac{4}{a_0^3}\left[2a_0^3 e^{-4} + a_0^3 e^{-4} + \frac{a_0^3}{4} e^{-4} - \frac{a_0^3}{4}\right]$$

$$= -4\left[3e^{-4} + \frac{e^{-4}}{4} - \frac{1}{4}\right] = 0{,}7624$$

b) Ở ngoài khoảng $2a_0$ có nghĩa là xác suất tìm thấy electron bằng xác suất toàn không gian 1,00-xác suất trong vùng từ $0 \to 2a_0$. Vậy:

$$P = 1{,}0 - 0{,}7624 = 0{,}2376$$

2.29. a) Tính giá trị thế năng trung bình đối với nguyên tử hiđro ở trạng thái cơ bản.

b) Chứng minh rằng động năng trung bình của electron đối với hiđro ở AO-1s bằng năng lượng tổng của chúng ở trạng thái này nhưng ngược dấu.

Cho $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$, $d\tau = 4\pi r^2 dr$

Lời giải. a) Thế năng trung bình được xác định theo hệ thức:

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} \psi_{1s}\, \hat{U}\, \psi_{1s}\, d\tau$$

Thay giá trị hàm ψ_{1s} vào biểu thức này ta có:

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \left(-\frac{e^2}{r} k\right) \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} 4\pi r^2 dr$$

$$= -\frac{4\pi e^2}{\pi a_0^3} k \int_0^\infty r\, e^{-2r/a_0} dr$$

Lấy tích phân này theo dạng $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ta có:

$$\langle U \rangle = -\frac{4\pi e^2}{\pi a_0^3} k \left[\frac{1!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^2} \right] = -\frac{4e^2 a_0^2}{4a_0^3} k = -\frac{e^2}{a_0} k$$

Mặt khác ta lại biết bán kính Bohr a_0 là $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{1}{k}$.

Thay giá trị này vào E ta có:

$$E = -\frac{e^2}{2n^2 a_0} k$$

Ở trạng thái cơ bản n = 1 thì giá trị E sẽ là:

$$E = -\frac{e^2}{2a_0} k \qquad (1)$$

Giá trị động năng có thể rút ra từ biểu thức:

$$E = T+U \longrightarrow T = E-U \qquad \text{hoặc}$$

$$T = -\frac{e^2}{2a_0} k - \left(-\frac{e^2}{a_0} k \right) = \frac{e^2}{2a_0} k \qquad (2)$$

So sánh (1) và (2) ta nhận thấy giá trị T và E là như nhau nhưng ngược dấu. Đó là điều cần chứng minh.

2.30. Hãy chứng minh rằng hàm sóng đối với AO-$2p_Z$ có giá trị cực đại dọc theo trục z. Biết $\psi_{2P_Z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$.

Lời giải. Điều kiện để AO-$2p_Z$ đạt giá trị cực đại khi $\frac{d\psi_{2P_Z}}{d\theta} = 0$.

Thực hiện điều kiện này ta có:

$$\frac{d\psi_{2P_Z}}{d\theta} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} (-\sin\theta) = 0.$$

hay $$\frac{d\psi_{2P_z}}{d\theta} = -A\sin\theta = 0$$

Muốn thoả mãn điều kiện của bài toán thì θ chỉ có thể nhận giá trị θ=0 hoặc θ=π. Điều này chứng tỏ giá trị cực đại của hàm $2p_Z$ biến đổi dọc theo trục z.

2.31. Hãy chứng minh rằng tổ hợp tuyến tính những hàm riêng khác nhau ứng với cùng một trị riêng thì tổ hợp này cũng sẽ là hàm riêng của toán tử $\hat{H}$ và trị riêng là suy biến.

Lời giải. Bài toán hàm riêng có dạng tổng quát là:

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

Phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng cũng thuộc dạng này. Nếu ta gọi ψ_a là hàm riêng, E_a là trị riêng của toán tử Hamilton $\hat{H}$ thì phương trình là:

$$\hat{H}\psi_a = E_a\psi_a \quad (1)$$

Một cách tương tự: $$\hat{H}\psi_b = E_b\psi_b \quad (2)$$

Nhân cả 2 vế của (1) với c_a và của (2) với c_b sẽ có:

$$c_a\hat{H}\psi_a = c_a E_a\psi_a \quad (3)$$

$$c_b\hat{H}\psi_b = c_b E_b\psi_b \quad (4)$$

Cộng (3) và (4) khi $E_a = E_b = k$ ta có:

$$\hat{H}(c_a\psi_a + c_b\psi_b) = k(c_a\psi_a + c_b\psi_b) \quad (5)$$

Phương trình (5) chứng tỏ $c_a\psi_a + c_b\psi_b$ là tổ hợp tuyến tính các hàm riêng khác nhau của toán tử $\hat{H}$, k là trị riêng của $\hat{H}$. Điều này cũng có nghĩa $E_a = E_b$ là nghiệm của phương trình $H\psi = E\psi$ và trị riêng bị suy biến 2 lần.

Trường hợp $E_a \neq E_b \neq k$ thì phương trình (5) không tồn tại hay:

$$\hat{H}(c_a\psi_a) + c_b\psi_b) \neq k(c_a\psi_a + c_b\psi_b)$$

Tổ hợp tuyến tính $c_a\psi_a + c_b\psi_b$ sẽ không phải là hàm riêng của toán tử $\hat{H}$.

Vậy chỉ có tổ hợp tuyến tính $c_a \psi_a + c_b \psi_b$ thoả mãn phương trình (5) mới là hàm riêng của toán tử $\hat{H}$ và trị riêng E bị suy biến 2 lần.

Từ kết quả chứng minh này ta nhận thấy hàm obitan $\psi_{n,\ell,m_\ell} = R_{n,\ell} . Y_{\ell,m_\ell}$ đem áp dụng cho trường hợp cụ thể sau:

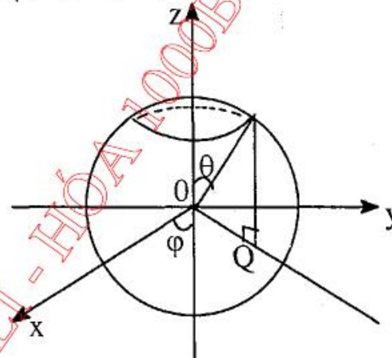
$$\psi_{211} = R_{21} .\ Y_{11}$$
$$\psi_{21-1} = R_{2-1} .\ Y_{1-1}$$

Hai hàm ψ_{211} và ψ_{21-1} chỉ khác nhau ở số lượng tử m_ℓ. Vậy khi xét hàm ψ ta chỉ cần chú ý đến hàm Y nên tổ hợp tuyến tính hai hàm obitan chúng ta chỉ cần lập tổ hợp tuyến tính 2 hàm góc Y tương ứng.

2.32. Dựa trên khái niệm mật độ xác suất theo góc hãy khảo sát hình dạng các AO-s và AO-p rồi rút ra kết luận cần thiết.

Lời giải. Theo lí thuyết, mật độ xác suất theo góc được biểu diễn bằng hệ thức:

$$D(\theta, \varphi) = Y^* Y = |Y|^2$$



Ta lần lượt xét D cho các AO-s và AO-p.

- AO-1s (ℓ=0, m_ℓ=0) hàm $Y_{00} = \dfrac{1}{2\sqrt{\pi}}$

Ở đây phần phụ thuộc góc của Y không phụ thuộc vào góc θ và φ. Như thế mật độ xác suất sẽ là:

$D(\theta, \varphi) = |Y_{00}|^2 = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$ là một hằng số và hoàn toàn không phụ thuộc góc θ và φ. Điều này có nghĩa là xác suất tìm thấy electron đều

có đối xứng cầu với bán kính $r=\frac{1}{4\pi}$. Thông thường người ta biểu diễn hình dạng AO-s là một đường tròn.

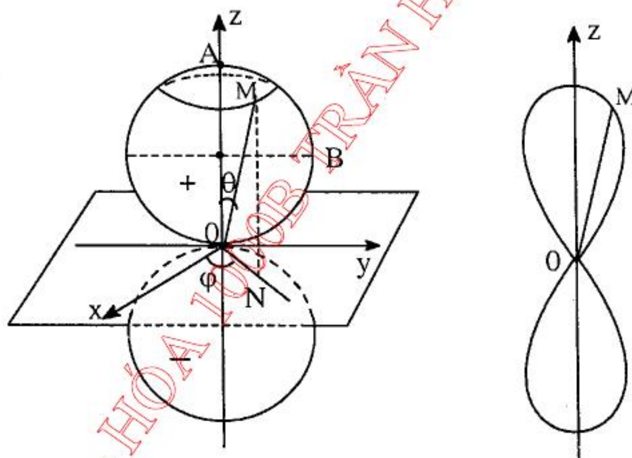
- Ta chuyển sang xét AO-p. Ví dụ AO-$2p_Z$ (ℓ=1, m_ℓ=0).

$$p_z=Y_{10}=\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{3}\cos\theta$$

Nếu chọn $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ làm đơn vị thì p_z có dạng:

$$p_z=\sqrt{3}\cos\theta$$

Như vậy sự biến thiên của p_z phụ thuộc vào góc θ. Ở đây ta chọn điểm 0 làm gốc toạ độ sao cho nó trùng với hạt nhân nguyên tử rồi từ đó biểu diễn hàm này bằng những đoạn thẳng ứng với những góc θ xác định.



Từ hình trên ta nhận thấy:

-Khi θ=0°, cosθ=1 ta có đoạn OA=$\sqrt{3}$, nằm trên trục Oz ứng với giá trị lớn nhất.

-Khi θ=90°, cosθ=0, đoạn AO tiến tới gốc toạ độ 0, nghĩa là mặt phẳng xOy vuông góc với trục Oz làm thành một mặt nút của hàm p_z.

-Khi θ=45°, cosθ=$\frac{\sqrt{2}}{2}$ ta có đoạn OB: $OB=\frac{OA}{2}\sqrt{2}$

Như vậy điểm B nằm trên nửa đường tròn đường kính OA=$\sqrt{3}$. Nếu ta quay nửa đường trong quanh trục z sẽ có hình cầu đường kính

OA tiếp xúc với mặt phẳng xOy tại điểm gốc O ứng với sự biến thiên góc θ từ $0^o \div 90^o$.

Ta tiếp tục thực hiện các phép biến đổi tương tự, nghĩa là góc θ chuyển từ 90^o đến 180^o sẽ thu được mặt cầu thứ 2 giống hệt hình cầu thứ nhất nhưng nằm dưới mặt phẳng xOy với dấu âm.

Như vậy, khi ta biểu diễn hàm p_z trong tọa độ cực sẽ thu được hai mặt cầu tiếp xúc nhau tại gốc toạ độ O. Điều này có nghĩa là hình dạng AO-p là hình số 8.

Khi bình phương hàm p_z^2 ta sẽ nhận được một hình số 8 tròn xoay quanh trục z (giống quả tạ tay). Những điểm nằm trên vành số 8 biểu thị mật độ xác suất có mặt của electron quanh hạt nhân chẳng hạn đoạn OM làm ví dụ.

2.33. Căn cứ vào các định lí về sự tổ hợp tuyến tính các hàm góc, hãy xác định hàm AO-$3d_{xy}$.

Cho hàm $Y_{2\pm2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\ \sin^2\theta\ e^{\pm2i\varphi}$.

Lời giải.

$$Y_{dxy}=\frac{1}{i\sqrt{2}}\ (Y_{22}-Y_{2-2})$$

$$Y_{dxy}=\frac{1}{i\sqrt{2}}\ \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\ \sin^2\theta\ (e^{2i\varphi}-e^{-2i\varphi})$$

$$=\frac{1}{i\sqrt{2}}\ \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\ \sin^2\theta\ [(e^{i\varphi})^2-(e^{-i\varphi})^2]$$

$$=\frac{1}{4i}\ \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\ \sin^2\theta\ [(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi})\ (e^{i\varphi}-e^{-i\varphi})]$$

Sử dụng hệ thức Euler: $\cos\varphi=\dfrac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}$ và

$\sin\varphi=\dfrac{e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}}{2i}$, ta có:

$$Y_{dxy}=\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\ \sin^2\theta\left[\left(\frac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}\right)\left(\frac{e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}}{2i}\right)\right]$$

$$=\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\ \sin^2\theta\cos\varphi\sin\varphi \qquad \text{hay}$$

$$=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin^2\theta\, 2\cos\varphi\sin\varphi$$

$$=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin^2\theta\sin 2\varphi$$

Bằng cách tương tự ta có thể xác định được các hàm obitan d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$

2.34. Hãy chứng minh tổ hợp tuyến tính Y_{22}-Y_{2-2} chính là hàm AO-d_{xy}.

Lời giải. Ta biết rằng hàm AO-d_{xy} có dạng là:

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin^2\theta\sin 2\varphi \qquad (1)$$

Mặt khác, ta biết rằng khi giải bài toán đối với nguyên tử H ta phải chuyển hàm $\psi(r, \theta, \varphi)$ từ toạ độ Descartes sang $\psi(r, \theta, \varphi)$ ở toạ độ cầu. Quan hệ giữa 2 toạ độ đó là:

$$z=r\cos\theta$$
$$x=r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y=r\sin\theta\sin\varphi$$

Như vậy, một cách dễ dàng ta có các hệ thức tương ứng là:

$$xy = r^2\sin^2\theta\cos\varphi\sin\varphi$$
$$=\frac{r^2}{2}\sin^2\theta\sin 2\varphi$$

$$\sin^2\theta\sin 2\varphi=\frac{2xy}{r^2} \qquad (2)$$

Thay (2) vào (1) và đặt $\sqrt{\frac{15}{4\pi}}=r^2$, ta có:

$$Y_{22}-Y_{2-2}=\frac{r^2.2xy}{2r^2}=xy$$

Đó chính là AO-d_{xy}

Một cách tương tự ta cũng có thể thực hiện các phép tổ hợp tuyến tính các hàm góc Y thành các AO-d tương ứng.

2.35. Cho hàm obitan nguyên tử $d_{x^2-y^2}$

$$d_{x^2-y^2}=\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\ \sin^2\theta\ \cos 2\varphi$$

Hãy biểu diễn hình dạng của AO này trên hệ trục toạ độ Descartes.

Lời giải. $d_{x^2-y^2}$ nằm trong mặt phẳng xy. Điều này có nghĩa $\theta=90^o$ hay $\sin\theta=1$. Như vậy $d_{x^2-y^2}=\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\ \cos 2\varphi$

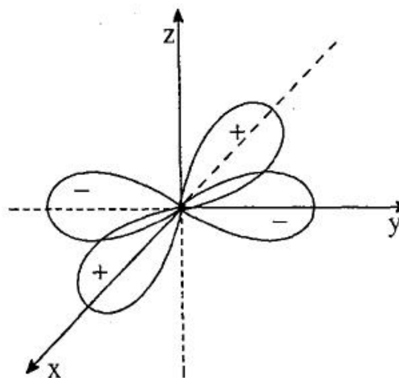
Muốn xét sự biến thiên của AO-$d_{x^2-y^2}$ ta chỉ cần xét sự biến thiên của góc φ trong mặt phẳng xy. Nói cách khác $d_{x^2-y^2}=f(\varphi)$. Để làm điều này ta lập bảng sau:

φ	0	45	90	135	180	225	270	315	360
cos2φ	1	0	-1	0	+1	0	-1	0	+1

Theo các số liệu của bảng trên ta có thể biểu diễn hình dạng AO-$d_{x^2-y^2}$ trên toạ độ Descartes như sau:

Kết quả đã chỉ rõ dọc theo trục x là dấu (+), còn dọc theo trục y là dấu (-).

Một cách tương tự ta cũng có thể biểu diễn các AO - d với hình dạng hoa thị 4 cánh với các cánh ứng với phần dương và âm tương ứng.



2.36. Từ các số hạng đã biết: ^2D, ^1G, ^6S hãy xác định các trạng thái ứng với mức năng lượng có thể có trong phân tử.

Lời giải.

Số hạng: ^2D. Điều này có nghĩa là:

$$\text{Độ bội: } 2S+1=2 \longrightarrow S=\frac{1}{2}$$

Số hạng với kí hiệu D có nghĩa là L=2.

Từ giá trị L và S ta có thể có 2 giá trị của J:

$$J=|L+S|=|2+\frac{1}{2}|=\frac{5}{2}$$

$$J=|L-S|=|2-\frac{1}{2}|=\frac{3}{2}$$

Như vậy, số hạng ^2D có thể ứng với trạng thái:

$$^2D_{5/2} \quad \text{và} \quad ^2D_{3/2}$$

Một cách hoàn toàn tương tự ta có thể viết:

^1G : $2S+1=1 \longrightarrow S=0$ và $G \longrightarrow L=4$

$J= |L+S|=|L-S|=|4 \pm 0|=4.$

Điều này có nghĩa ^1G ứng với trạng thái $^1G_4$.

^6S : $2S+1=6 \longrightarrow S=\frac{5}{2}$ và $L=0$

Vậy $J=|L \pm S|=|0 \pm \frac{5}{2}|=\frac{5}{2}$.

Do vậy, số hạng ^6S ứng với trạng thái $^6S_{5/2}$.

2.37. a) Xác lập những giá trị spin có thể đối với hệ có 2 electron.

b) Khi có mặt electron thứ 3 được đưa vào hệ trên thì giá trị spin sẽ là bao nhiêu ?

Lời giải. a) Hệ có 2 electron sẽ tồn tại hai khả năng:

Khả năng 1: $\uparrow \; \downarrow \quad \frac{1}{2}-\frac{1}{2} \longrightarrow S_1=0$

Khả năng 2: $\uparrow \; \uparrow$ hoặc $\downarrow \; \downarrow \quad \left|\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right| \longrightarrow S_1=1$

Độ bội sẽ là: $2S+1$

Nếu $S_1=0 \longrightarrow 2.0+1=1$ ứng với trạng thái Singlet

Nếu $S_1=1 \longrightarrow 2.1+1=3$ ứng với trạng thái Triplet

b) Khi thêm electron thứ 3 vào hệ 2 electron ở trên thì

Với $S_1 = 1 + \frac{1}{2}\ (\uparrow) \longrightarrow S_2 = \frac{3}{2}$

$S_1 = 1 - \frac{1}{2}\ (\downarrow) \longrightarrow S_2 = \frac{1}{2}$

Lúc đó các trạng thái có thể có sẽ là:

$S_2 = \frac{3}{2} \longrightarrow 2.\ \frac{3}{2} + 1 = 4$ ứng với quadratet

$S_2 = \frac{1}{2} \longrightarrow 2.\ \frac{1}{2} + 1 = 2$ sẽ có doublet

2.38. Giá trị số hạng của Cr được xác định bằng phương pháp phổ phát xạ là $^7S_3$. Hãy cho biết cấu hình electron đúng của Cr ở trạng thái cơ bản là như thế nào ?

Lời giải. Theo qui tắc ta có thể viết cấu hình electron của Cr (Z=24) như sau:

a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ hay ~ [↑↓] [↑ | ↑ | ↑ | ↑ |]

b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ hay ~ [↑] [↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑]

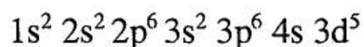
c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$ hay ~ [ ] [↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑]

Trong 3 phương án a, b, c ta có thể khẳng định dựa vào số hạng $^7S_3$ thu được từ thực nghiệm như sau:

Rõ ràng $2S + 1 = 7 \longrightarrow S = \frac{6}{2} = 3$

Mặt khác $S = \frac{N}{2} \longrightarrow N = 3.\ 2 = 6$

Như vậy trong cấu hình electron của Cr phải có 6 electron độc thân. Đối chiếu với 3 phương án thì chỉ có phương án b là phù hợp. Do đó cấu hình đúng của Cr là:



$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s\ 3d^5$

2.39. Hãy cho biết có bao nhiêu khả năng có thể dùng để mô tả sự phân bố 4 electron trên obitan p (p^4). Ứng với mỗi khả năng hãy tính giá trị M_L và M_S.

Lời giải. Cấu hình electron của p^1 ứng với $\ell=1$ có 4 electron được phân bố trong 3 ô lượng tử theo các khả năng được liệt kê trong bảng sau:

N^0	m_ℓ			$M_L=\Sigma m_\ell$	$M_S=\Sigma m_S$
	1	0	-1		
1	↑↓	↑↓		2	0
2	↑↓	↑	↑	1	1
3	↑↓	↑	↓	1	0
4	↑↓	↓	↑	1	0
5	↑↓	↓	↓	1	-1
6	↑	↑↓	↑	0	1
7	↑	↑↓	↓	0	0
8	↑↓		↑↓	0	0
9	↓	↑↓	↑	0	0
10	↓	↑↓	↓	0	-1
11	↑	↑	↑↓	-1	1
12	↑	↓	↑↓	-1	0
13	↓	↑	↑↓	-1	0
14	↓	↓	↑↓	-1	-1
15		↑↓	↑↓	-2	0

2.40. Dựa vào khái niệm liên kết Russell-Saunders hay liên kết L-S và căn cứ vào cấu hình electron của nguyên tử Fe (Z=26). Hãy xác định số hạng cơ bản cho các trường hợp sau:

a) Fe; b) Fe^{2+}; c) Fe^{3+}.

Lời giải.

a) Cấu hình electron của Fe ở trạng thái cơ bản là: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^6$

Từ cấu hình này ta nhận thấy số electron trên các phân lớp đã hoàn toàn bão hoà trừ phân lớp 3d.

	↑↓	↑	↑	↑	↑
m_ℓ:	2	1	0	-1	-2

$M_L=\Sigma m_\ell=2$ hay L=2

2

Giá trị S được tính theo biểu thức: $S=\frac{N}{2}=\frac{4}{2}=2$

Với L=2 ta suy ra số hạng là D

Độ bội 2S+1=2. 2+1=5, nghĩa là ^5D.

Do cấu hình electron của phân lớp d^6 là quá nửa nên:

$J=|L+S|=|2+2|=4$. Vậy số hạng cơ bản của Fe là: $^5D_4$

b) Đối với ion Fe^{2+}, cấu hình electron là: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$

Ta nhận thấy 2 electron trên phân lớp 4s mất đi nên phân lớp $3d^6$ vẫn giữ nguyên. Trong trường hợp này số hạng cơ bản của Fe^{2+}cũng tương tự như Fe, nghĩa là $^5D_4$.

c) Đối với Fe^{3+}, cấu hình electron là $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$

Bằng cách lập luận tương tự như trên ta có:

↑	↑	↑	↑	↑

m_ℓ: 2 1 0 -1 -2

$M_L=\Sigma m_\ell = 0 \longrightarrow L=0$

$S=\frac{5}{2}$; $2S+1=6$

$J=\left|\frac{5}{2}+0\right|=\frac{5}{2}$

Vậy số hạng cơ bản của Fe^{3+} là: $^6S_{5/2}$

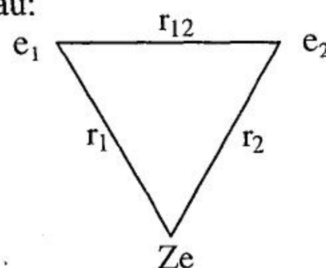
2.41. a) Hãy xác định giá trị năng lượng E và dạng hàm sóng ψ cho nguyên tử hêli (He) ở trạng thái cơ bản với giả thiết năng lượng đẩy giữa 2 electron bị bỏ qua.

b) So sánh kết quả năng lượng tính được với kết quả thực nghiệm $E=-2{,}904\ E_h$ (E_h-đơn vị Hartree) và cho nhận xét.

$$a_0=\frac{\hbar^2}{me^2}\cdot\frac{1}{k}=0{,}53\ \text{Å}$$

$$1\ E_h=\frac{e^2}{a_0}\cdot k=4{,}3598.10^{-18}\ J$$

Lời giải. Bài toán He được tiến hành giải như sau:



ψ (1)-hàm sóng mô tả e thứ 1

ψ (2)-hàm sóng mô tả e thứ 2

$\psi=\psi(1)\ \psi(2)$ (1)

Thế năng của hệ là:

$$U=\left[-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right] \quad (2)$$

Toán tử $\hat{H}$ có dạng:

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+\left[-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right] \quad (3)$$

Phương trình Schrödinger viết cho nguyên tử He là:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+\left[-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right]\right\}\psi(1)\,\psi(2)$$

$$= E\,\psi(1)\,\psi(2) \quad (4)$$

Trong các bài toán về nguyên tử để thuận tiện người ta thường chuyển đơn vị SI thành đơn vị nguyên tử (au) được qui ước như sau:

$$\hbar=\frac{h}{2\pi};\ m_\ell,\ e_0,\ a_0 \text{ và } k=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \text{ đều bằng đơn vị.}$$

Như vậy phương trình (4) được viết lại là:

$$\left\{-\frac{1}{2}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)+\left[-\frac{Z}{r_1}-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right]\right\}\psi(1)\,\psi(2)=E\,\psi(1)\,\psi(2) \quad (5)$$

Trong phép gần đúng Born-Oppenheimer (gần đúng bậc 0) người ta bỏ qua thế năng tương tác giữa các electron với nhau do đó phương trình (5) được rút gọn lại là:

$$\left[-\frac{1}{2}\left(\nabla_1^2+\nabla_2^2\right)-\left(\frac{Z}{r_1}+\frac{Z}{r_2}\right)\right]\psi(1)\,\psi(2)=E\,\psi(1)\,\psi(2) \quad (6)$$

Chia cả 2 vế của (6) cho $\psi(1)\,\psi(2)$ ta có:

$$-\frac{1}{\psi(1)}\left(\frac{1}{2}\nabla_1^2+\frac{Z}{r_1}\right)\psi(1)-\frac{1}{\psi(2)}\left(\frac{1}{2}\nabla_2^2+\frac{Z}{r_2}\right)\psi(2)=E \quad (7)$$

Phương trình (7) được tách làm 2 phương trình riêng biệt:

$$-\left(\frac{1}{2}\nabla_1^2+\frac{Z}{r_1}\right)\psi(1)=E_1\,\psi(1) \quad (7a)$$

$$-\left(\frac{1}{2}\nabla_2^2+\frac{Z}{r_2}\right)\psi(2)=E_2\,\psi(2) \qquad (7b)$$

Mỗi phương trình này được xem là một phương trình Schrödinger viết cho ion giống hiđro nên các nghiệm của chúng đều có dạng đã biết (Viết theo đơn vị nguyên tử).

$$\psi(1)=\left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr_1} \;; \qquad \psi(2)=\left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr_2} \;;$$

$$\psi=\psi(1)\,\psi(2)=\frac{Z^3}{\pi}\,e^{-Z(r_1+r_2)} \qquad (8)$$

$$E_1=-\frac{Z^2}{2n^2}\;;$$

$$E_2=-\frac{Z^2}{2n^2}$$

$$E=E_1+E_2=-\frac{Z^2}{n^2} \qquad (9)$$

Ở trạng thái cơ bản (n=1) giá trị E sẽ là:

$$E=-Z^2=2\,Z^2\,E_H \qquad (10)$$

Ở đây E_H của nguyên tử hiđro tính theo Hartree sẽ là:

$$E_H=-\frac{1}{2}E_h$$

b) Với nguyên tử He, giá trị $E_{\ell t}=2.\,2^2\,(-\frac{1}{2}\,E_h)=-4E_h$

Nếu so sánh với giá trị $E_{t/n}$ =-2,904 E_h thì ΔE =-1,096 E_h. Kết quả này dẫn đến sai số quá lớn. Điều này có thể giải thích bằng sự bỏ qua thế năng tương tác đẩy $\frac{1}{r_{1,2}}$ trong quá trình tính toán. Kết quả này sẽ tốt hơn nhiều (sai số khoảng 5,3%) được thực hiện bằng phương pháp biến phân có tính đến sự nhiễu loạn do thế năng đẩy gây ra.

C. BÀI TẬP CHƯA CÓ LỜI GIẢI

2.42. Chúng ta biết rằng hàm bán kính R(r) của AO-2s đối với nguyên tử hiđro có dạng:

$$R_{2s}=\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} a_0^{-3/2}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

Hãy khảo sát sự biến thiên của mật độ xác suất tìm thấy electron theo bán kính r và cho biết giá trị cực đại của mật độ xác suất tại r. Các kết quả thu được hãy biểu diễn trên đồ thị.

ĐS: $r=(3 \pm \sqrt{5})\, a_0$

2.43. Cho hàm sóng AO-$2p_x$ và $2p_y$ đối với ion giống hiđro có dạng tổng quát sau:

$$\psi_{2p_x} = f(x) \sin\theta \cos\varphi$$

$$\psi_{2p_y} = f(r) \sin\theta \sin\varphi$$

$$d\tau = r^2\, dr\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

Hãy chứng minh hai hàm ψ_{2p_x} và ψ_{2p_y} thoả mãn điều kiện trực giao.

2.44. Hãy chứng minh rằng đối với các phân lớp đã bão hoà (vỏ đóng) như ns^2, np^6, nd^{10}, nf^{14} luôn luôn ứng với số hạng $^1S_0$.

2.45. Trong phổ phát xạ của nguyên tử hiđro tồn tại nhiều dãy phổ khác nhau như Lyman, Balmer. Paschen,... Hãy tìm một công thức tổng quát để xác định bước sóng đặc trưng cho bước chuyển giữa 2 mức năng lượng kế tiếp nhau.

ĐS: $\lambda = \frac{n^2(n+1)^2}{R_H(2n+1)}$

2.46. Cho hàm bán kính của nguyên tử hiđro có dạng như sau:

$$R_{2p}=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/3} .\, r.\, e^{-r/2a_0}$$

Hãy xác định xem ở điều kiện nào thì xác suất tìm thấy electron có giá trị lớn nhất (không phải bán kính).

ĐS: Tại điểm dọc theo 1 trục có giá trị bằng ± 1,06 Å

2.47. a) Hãy chứng minh rằng hàm AO-p_x và AO-p_y không phải là hàm riêng của toán tử $\hat{M}_Z$.

b) Các tổ hợp tuyến tính p_x+ip_y và p_x-ip_y có phải là hàm riêng của toán tử $\hat{M}_Z$ không ?

Cho $p_x = f(r)\sin\theta\cos\varphi$

$p_y = f(r)\sin\theta\sin\varphi$

$$\hat{M}_Z = -i\hbar\frac{d}{d\varphi}$$

Hướng dẫn: Thực hiện theo phương trình $\hat{A}f = af$. Sử dụng định lí Euler:

$$\cos\varphi = \frac{1}{2}(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}) \quad \text{và} \quad \sin\varphi = \frac{1}{2i}(e^{i\varphi}-e^{-i\varphi})$$

2.48. Hãy tính khoảng cách trung bình từ hạt nhân đến electron có mặt trên AO-2s và AO-2p của nguyên tử hiđro.

Cho $$R_{2S} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_0)^{-3/2}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)e^{-r/2a_0}$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}}(a_0)^{-5/2}.\,r.\,e^{-r/2a_0}$$

$d\tau = r^2\,dr$ với khoảng cách xác định $[0, \infty]$

Hướng dẫn: thực hiện theo biểu thức tính khoảng cách trung bình:

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A}\,\psi\,d\tau$$

Sử dụng dạng tích phân $\int_0^\infty x^n e^{-bx}dx = \frac{n!}{b^{n+1}}$

ĐS: $\langle r \rangle_{2P} = 5a_0$

$\langle r \rangle_{2S} = 6\,a_0$

2.49. Từ thực nghiệm người ta đã ghi được các vạch phổ thuộc dãy Lyman ứng với số sóng tương ứng. Ion giống hiđro Li^{2+}là: 740747; 877924; 925933 cm^{-1}.

a) Tìm giá trị hằng số R cho ion Li^{2+}.

b) Xác định số sóng cho 2 vạch đầu tiên thuộc dãy Balmer.

c) Tìm năng lượng ion hoá (eV) cho Li^{2+}.

ĐS: a) R =987663 cm^{-1}

b) $\tilde{\nu}_{32} = 137175\ cm^{-1}$

$\tilde{\nu}_{43} = 185187\ cm^{-1}$

c) E_i =1224,7 eV

2.50. Khảo sát hàm bán kính chưa chuẩn hoá ở trạng thái cơ bản dưới dạng:

R_{10} = N. e^{-r/a_0} đối với nguyên tử hiđro.

Hãy xác định thừa số chuẩn hoá N và viết hàm R_{10} đã được chuẩn hoá.

ĐS: $N = \frac{2}{a_0^{-3/2}}$;

$R_{10} = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . e^{-r/a_0}$

2.51. Hãy chuẩn hoá các hàm sóng sau đây:

a) $\psi = \sin\frac{n\pi}{L}x$ với khoảng biến thiên $0 \le x \le L$

b) $\psi = e^{-r/a_0}$ trong không gian 3 chiều.

c) $\psi = x.\ e^{-r/2a_0}$ trong không gian 3 chiều.

Cho biết: $x = r\sin\theta\cos\varphi$;

$D\tau = r^2\,dr\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$

Khoảng cách biến thiên của r, θ và φ là:

$0 \le r \le \infty$; $0 \le \theta \le \pi$; $0 \le \varphi \le 2\pi$

Dạng tích phân $\int_0^\infty x^n e^{-ax}\,dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

ĐS: a) Hệ số chuẩn hoá $N = \sqrt{\frac{2}{L}}$

b) Hệ số chuẩn hoá $N = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$

c) Hệ số chuẩn hoá $N = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}}$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Claude.M; Xavier*. A, Chimie quantique, exercices et problemes resolus. Paris, 2000
2. *Vidal. B*, Chimie quantique: de ℓ'atome à la theorie de Hückel , Masson, Paris 1993.
3. *Kettle S.*, Symétrie et structure: theorie des groupes en chimie, Masson, Paris 1997.
4. *Jean Y*, Volatron F., les orbitales moléculaires en chimie. McGraw-Hill, Paris 1991.
5. *Barrow. M*, Physical Chemistry, McGraw-Hill Companies, inc, New York 1996.
6. *Sen B. K*, Quantum Chemistry, McGraw-Hill publishing company limited, New Delhi 1996.
7. *Lâm Ngọc Thiềm, Phan Quang Thái*; Giáo trình Hoá học lượng tử cơ sở, T. 1, NXB KH & KT, Hà Nội 1999.
8. *Eyring H., Walter J., Kimball G. E*, Hoá học lượng tử (bản dịch tiếng Việt), NXB KH & KT, Hà Nội 1976.

BÀI TẬP
HÓA LƯỢNGTỬ
CƠ SỞ

Tác giả : GS.TS. LÂM NGỌC THIỀM
Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS.TS TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài : ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NGỌC LINH
Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO - HÀ NỘI

6

In 800 cuốn, khổ 16 x 24 cm, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136 – 2006/CXB/91 - 06/KHKT - 10/8/2006
In xong và nộp lưu chiểu Quý I năm 2007.